

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude du Système
Graphite - Chlore - Iode**

DEUXIÈME THÈSE

Propriétés magnétiques de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par **Bernard BACH**

Licencié ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le **29 Avril 1968**

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. J. AUBRY, Président

M. X. DUVAL /

M. A. HEROLD (Examinateurs

LOUDART & CLÉMENT

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 -:- NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0002

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du Système Graphite - Chlore - Iode

DEUXIÈME THÈSE

Propriétés magnétiques de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par **Bernard BACH**

Licencié ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le 29 Avril 1968

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. J. AUBRY, Président

M. X. DUVAL /

M. A. HEROLD (

Examineurs

1968

ANNEE SCOLAIRE 1967 - 1968

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRETProfesseurs

MM. DELSARTE	Analyse Supérieure	CHAPON	Chimie biologique
ROUBAULT	Géologie	HEROLD	Chimie miné. indus.
CAPELLE	Mécanique rationnelle	SCHWARTZ	B. Exploitation minière
VEILLET	Biologie animale	*MALAPRADE	Chimie
BARRIOL	Chimie théorique	MANGENOT	Botanique
BIZETTE	Physique	GAYET	Physiologie
GUILLIEN	Electronique	HADNI	Physique
GIBERT	Chimie Physique	*BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	GARNIER	Agronomie
NICLAUSE	Chimie	NEEL	Chimie org. indus.
FAIVRE	Physique appliquée	BERNARD	Géologie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	*CHAMPIER	Physique
COPPENS	Radiogéologie	*GAY	Chimie biologique
DUVAL	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	*CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	*WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	EYMARD	Calcul dif. & int.
SUHRER	Physique expérimentale	LEVISALLES	Chimie organique

Mme HERVE	Méthodes mathématiques de la physique
MM. FELDEN	Physique
*GOSSE	Mécanique physique
*DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HORN	Physique 1er cycle
*ROCCI	Géologie
Mme LUMER	Mathématiques
N.....	Chimie biologique
N.....	Mécanique appliquée

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie animale
MARI	Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et chimie agricoles
MAINARD	Physique P.C.
CACHAN	Entomologie appliquée (ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Génie chimique
VILLERMAUX	Génie chimique
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique 1er cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
N.....	Mécanique des fluides (ISIN)
N.....	Mécanique (ISIN)
N.....	Probabilités et statistiques
N.....	Mathématiques
N.....	Mathématiques P.C.
N.....	Mathématiques C.B.G.
N.....	Physiologie animale
N.....	Mathématiques M.P.
N.....	Exploitation minière (ENSMIM)

A MES PARENTS

A MA FEMME

A FREDERIC et BENJAMIN

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. HEROLD

La conclusion de ce travail de thèse est pour moi l'occasion de témoigner ma reconnaissance à mon Maître le Professeur A. HEROLD. A une époque où s'installait son laboratoire et où il mettait sur pied une équipe, il n'a cessé de me témoigner un intérêt bienveillant et de me prodiguer de nombreux conseils, toujours très utiles. La patience et la persévérance qu'il m'a données en exemple, constituent une des leçons que je tirerai de cette période.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, d'avoir bien voulu, malgré les lourdes obligations de sa charge, présider mon jury et me proposer le second sujet de thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur X. DUVAL d'avoir bien voulu examiner ce travail qui, par son objet principal, le carbone, s'apparente à ceux de son laboratoire.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire avec qui les échanges ont été particulièrement agréables. Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude aux collaborateurs techniques du laboratoire et des services de l'E.N.S.I.C. qui m'ont aidé, en particulier Mademoiselle M. BAGOUIN qui a réalisé les clichés de rayons X.

INTRODUCTION

Par rapport aux autres formes de carbone, la propriété chimique essentielle du graphite est l'existence de composés lamellaires d'insertion (1).

Les halogènes donnent des réactions assez différentes. Le fluor forme à l'ambiante un composé de formule C_4F et entre 420 et 550°C, le monofluorure CF. Les réactions sont irréversibles et les composés ont un caractère covalent. Dans des conditions variées, on peut obtenir des produits d'insertion du brome dont les plus riches contiennent un halogène pour 8 carbones.

Par contre, le chlore ne réagit que très lentement et au dessous de 0°C mais on n'a pas pu obtenir, jusqu'à présent, l'insertion de l'iode seul.

La réaction d'insertion du monochlorure d'iode a été mise en évidence pour la première fois par Hennig (2) grâce à des mesures de résistivité électrique. Rüdorff et ses collaborateurs (3) ont proposé pour le produit le plus riche en halogènes, la formule C_5ICl et une première interprétation structurale. Par ailleurs, une étude très sommaire de Croft (4) semble indiquer que le trichlorure d'iode donne, avec le graphite, des produits d'insertion plus pauvres que ceux du monochlorure.

Le caractère incomplet et contradictoire de ces données nous a amené à entreprendre sur le système graphite-chlore-iode, une étude méthodique comparable à celle déjà effectuée au Laboratoire par G. Colin sur le système graphite-brome-iode (5) (6).

Entre temps, l'étude thermogravimétrique de Hoo-ley (7) le conduit à la formule C_8ICl pour la phase la plus riche en halogènes. A la même époque, la formule C_5ICl a été reprise par Ubbelohde et ses collaborateurs (8) dans leur étude de la dilatation des pyrographites lors de l'insertion du monochlorure d'iode.

Mais ces résultats ne permettaient toujours pas d'avoir une vue d'ensemble sur la chimie du système. Nous nous sommes efforcé, dans le présent travail, de compléter les données existantes et de replacer les résultats dans le contexte des composés graphite-halogènes.

CHAPITRE I

GENERALITES

A - Le système chlore-iode

Il comprend deux composés définis à fusion congruente (9) comme le montre le diagramme de solidification du mélange (figure 1).

ICl ($F = 27^{\circ}3$) est stable et peut être distillé sans décomposition sous la pression atmosphérique ($E_b = 97^{\circ}4$)

ICl_3 a tendance à se dissocier selon l'équation :



la pression des gaz en équilibre avec le solide atteint 1 atmosphère vers 67°C . La fusion peut être obtenue sous pression ($F = 101^{\circ}$ sous 16 atm.)

B - Préparation et analyse des composés d'insertion

Graphite *

Sauf cas particulier, les produits d'insertion ont

* Echantillon fourni gracieusement par la Société Carbone-Lorraine

été préparés à partir de graphite naturel de Ceylan purifié à 3000°C dans le chlore et refroidi sous argon.

Halogènes

Nous avons utilisé pour nos expériences l'iode, le mono et le trichlorure d'iode commerciaux (produits RP). Le chlore a été préparé par réaction d'acide chlorhydrique RP sur du permanganate de potassium ou tiré d'une bouteille.

Les halogènes et leurs mélanges ont été séchés sur de l'anhydride phosphorique.

Méthode de préparation

La réaction des mélanges chlore-iode liquides avec le graphite est brutale et donne des résultats irréguliers. Aussi a-t-on préparé la plupart des produits d'insertion par réaction de la vapeur émise par ces mélanges. On emploie à cet effet le classique "tube à deux boules" (figure II) (10) ou un appareillage basé sur le même principe. Une fois l'équilibre établi entre le graphite contenu dans la boule "chaude" (température T_g) et le mélange d'halogènes contenu dans la boule "froide" (température $T_m \ll T_g$), on scelle le tube en son milieu.

Méthodes analytiques

La pesée des boules pleines puis vides donne après les corrections nécessaires :

- la masse d'halogènes libres
- la masse du composé d'insertion, d'où après déduction de la masse connue du graphite, celle des halogènes insérés.

L'analyse complète des mélanges d'halogènes libres

ou insérés est effectuée par potentiométrie argentique, après dissolution dans une solution de sulfite de sodium en excès.

On suit le potentiel d'une électrode d'argent dans la solution par référence à une électrode au calomel.

On précipite par une solution étalon de nitrate d'argent l'iode en milieu basique (NH_4OH) et le chlore en milieu acide (NO_3H) afin d'obtenir des points d'inflexion plus nets sur la courbe potentiométrique.

Les halogènes libres se dissolvent aisément dans la solution de sulfite. L'extraction des halogènes insérés dont une partie est fortement retenue se fait en deux temps :

- lavage du graphite dans la solution de sulfite (à l'ébullition)
- combustion du graphite et absorption des gaz libérés dans le même réactif.

Malgré la précision du dosage potentiométrique (erreur $< 0,5 \%$) la masse d'halogènes déterminée par l'analyse est inférieure de quelques centièmes à celle déterminée par pesée (2 à 3 %). Plusieurs causes peuvent expliquer cette différence :

- les pertes par volatilisation au cours des manipulations que nous avons essayé de réduire en refroidissant les produits.
- la combinaison des halogènes avec le carbone. Celle-ci est montrée par l'émission, lors de la combustion, de fumées blanches assez difficiles à décomposer.
- pour une plus faible part les erreurs expérimentales

La composition des produits d'insertion a finalement été calculée à partir de la masse d'halogènes fixée et du rapport I/Cl obtenu par potentiométrie.

C - Les variables et les domaines de mesure

1 - Les variables de composition

On utilisera les grandeurs suivantes :

- Gain de poids P du graphite exprimé en pourcentage de sa masse initiale

- Titres atomiques en iode des mélanges d'halogènes libres (Cm) et insérés (Cg) exprimés en %.

Nombre d'atomes d'halogènes insérés pour 100 atomes de carbone soient n_I , n_{Cl} et $n = n_I + n_{Cl}$

On a :

$$Cg = \frac{n_I}{n_I + n_{Cl}}$$

L'utilisation du nombre d'halogènes permet évidemment de comparer des composés contenant des atomes ou molécules différents.

2 - La variance et le choix des variables indépendantes

Il est clair que la composition du produit est définie si l'on fixe : la température Tg du graphite, la pression p et le titre en iode Cv de la vapeur. C'est précisément ce qui est réalisé dans le tube à deux boules où le mélange d'halogènes de titre en iode Cm, maintenu à la température Tm, émet une vapeur de pression et de composition définies. Les données expérimentales disponibles dans la littérature ne permettent malheureusement pas de relier quantitativement p et Cv à Tm et Cm pour toutes les valeurs de Cm. Dans la pratique, on utilise surtout les variables Tm et Cm facilement mesurables.

3 - Domaines de mesure

L'étude complète du système graphite-chlore-iode à toutes les températures, étant trop vaste, on a limité les mesures à deux séries principales.

a) Etudes polythermes à composition de vapeur constante

- ICl solide ou liquide + ICl₃ solide
- ICl pur solide ou liquide
- ICl solide ou liquide + I₂ solide
- ICl₃ pur solide

Sous certaines réserves, ces équilibres ne dépendent que des variables T_m et T_g.

La pression et la composition de la vapeur sont déterminées si on fixe la température T_m des systèmes décrits ci-dessus. Dans ce cas p et C_v ne dépendent que de la nature des composés présents quelle que soit leur quantité.

b) Etudes isothermes (T_m constant, T_g constant à composition variable de la vapeur

- équilibre graphite-ICl₃ solide - Cl₂ gazeux
- équilibres graphite-mélanges liquides de chlore et d'iode de diverses compositions.

Cette étude nous amènera également à étudier certains aspects de la réaction graphite-brome.

Ces résultats acquis, nous aborderons quelques problèmes de structure.

Enfin, nous essaierons de comparer entre elles et avec celles du graphite, les réactions de mélanges chlore-iode sur différents cokes.

C H A P I T R E I I

ETUDE ANALYTIQUE ET THERMOGRAVIMETRIQUE DES EQUILIBRES

A - Equilibres polythermes

1 - Systèmes graphite-iode et graphite-chlore

Iode

En accord avec les données de la littérature (1), aucune réaction n'a pu être obtenue entre le graphite et l'iode dans des conditions expérimentales variées : par exemple chauffage en tube scellé entre l'ambiante et 250°C.

Chlore

L'insertion du chlore dans le graphite à basse température (< 0°C) a été mise en évidence par des mesures de résistivité électrique (2) et de susceptibilité magnétique (11) ainsi que par des mesures pycnométriques. Nous nous sommes proposé de contrôler les résultats de ces mesures par des déterminations pondérales plus directes.

Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance à ressort de silice supportant un panier en pyrex perforé de trous de faible diamètre et chargé de graphite calibré (figure III). Le ressort est suspendu à un aimant enrobé de verre

et l'ensemble est enfermé dans un tube de verre de forte épaisseur contenant quelques cm^3 de chlore liquide ($p = 7 \text{ atm. vers } 20^\circ\text{C}$). Un aimant extérieur soutient le système et permet de le déplacer verticalement.

Les mesures sont effectuées comme suit : après immersion du panier dans le chlore liquide pendant le temps voulu, on le remonte au-dessus du niveau du liquide, on redistille sous une faible différence de température le chlore liquide imprégnant le graphite. La mesure de la variation d'allongement du ressort, donc du gain de poids du graphite, est faite au cathétomètre.

Des "Frigatrons" permettent de travailler au-dessous de la température ambiante et jusqu'à $- 25^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus concordent avec ceux de Juza (11).

- A 0°C et au-dessus on n'observe aucune réaction
- A $- 10^\circ\text{C}$, on obtient après deux semaines, un produit de formule comprise entre C_{10} et C_{11}Cl .
- A $- 25^\circ\text{C}$, après trois semaines environ, on obtient un produit limite de formule $\text{C}_{8,2}\text{Cl}$. L'existence d'un composé de formule idéale C_8Cl , se formant au-dessous de $- 10^\circ\text{C}$, se trouve ainsi confirmée.

Toutefois, à $- 20^\circ\text{C}$, l'action de la vapeur saturante de chlore conduit à un produit assez pauvre de formule approximative C_{20}Cl .

D'autre part, le graphite trempé quelques semaines dans le chlore au-dessous de 0°C et laissé quelques jours à l'air, s'exfolie lorsqu'il est porté brusquement à haute température ce qui indique l'existence de composés résiduels. Nous avons obtenu un cliché de Debye-Scherrer comportant, à

côté des raies du graphite, quelques raies supplémentaires qui le fait ressembler à ceux obtenus avec les "composés résiduels". En raison des conditions de préparation, il n'a pas été possible de réaliser de cliché d'un composé d'insertion.

Ces résultats confirment donc ceux obtenus précédemment par voie indirecte.

2 - Système contenant ICl et ICl_3

Le système graphite- ICl

On peut d'abord vérifier, que le graphite mis en présence de monochlorure d'iode gonfle fortement. Les produits portés brusquement à haute température s'exfolient.

Le tableau I donne les résultats de l'analyse de trois produits préparés par réaction de la vapeur de monochlorure d'iode en large excès sur du graphite, dans un tube à deux boules avec les valeurs correspondantes de T_m et de $T_g - T_m$

Tableau I

T_m	$T_g - T_m$	C_m	C_g	P % pesé	P % d'a-près l'analyse	Formule
0°C	4°C	50 %	45,5	160,27	156,4	$\text{C}_{4,01}\text{I}_{0,455}\text{Cl}_{0,545}$
0°C	18°C	50 %	45,3	109,1	106,8	$\text{C}_{5,9}\text{I}_{0,453}\text{Cl}_{0,547}$
50°C	25°C	50,2	45,6	97,7	94,6	$\text{C}_{6,6}\text{I}_{0,456}\text{Cl}_{0,544}$

On observe que le titre en iode des mélanges d'halogènes insérés Cg est dans les trois expériences, voisin de 45,5 %.

Cette valeur est très proche de celle trouvée par G. Colin (5) (6) dans le cas du système graphite-IBr.

Le rapport atomique $\frac{I}{Cl}$ dans le composé d'insertion, supérieur au rapport 1/1 relatif au monochlorure d'iode solide ou liquide, en équilibre avec lui, dépasse aussi celui de la phase vapeur soit 1,105 (12). Les causes de ces différences seront discutées plus loin.

L'inégalité $Cg > Cm$ a pour conséquence une libération d'iode au cours de l'insertion. Cm tend donc à croître et par suite aussi Cg. La composition du produit d'insertion dépend non seulement de Tm et Tg mais encore des masses relatives de graphite et de monochlorure. Toutefois, si ce dernier est en excès suffisant, on pourra négliger la modification produite par la libération d'iode ; Cm et Cg seront respectivement de 50 et 45,5 %. C'est en fait ce qui se passe car la plupart des expériences sont faites avec 0,5 g de graphite et plusieurs grammes de monochlorure (4 ou 5 au moins).

Le système comportera alors deux variables indépendantes seulement, Tm et Tg. L'emploi des méthodes pondérales devient donc possible. Les mesures peuvent être conduites de deux manières : détermination d'isothermes (Tg constant, Tm variable) ou d'isobares (Tm constant, Tg variable). A l'inverse de la plupart des auteurs, nous avons choisi la seconde méthode en grande partie pour des raisons de commodité. Les points expérimentaux les plus importants sont ceux qui correspondent au voisinage de la saturation à la température ambiante ;

la détermination d'une isotherme comportant ces points exige un réglage de T_m au-dessous de l'ambiante. Au contraire, la détermination d'une isobare requiert le réglage de T_g au-dessus de l'ambiante ce qui est beaucoup plus commode.

Deux techniques expérimentales ont été employées :

a) La balance à ressort de silice

pour les valeurs de T_m égales ou inférieures à l'ambiante.

Ces balances sont réalisées de la manière suivante (figure IV).

Le ressort de silice, dont la sensibilité a été étalonnée auparavant, est suspendu à un point fixe dans le haut d'un tube de verre. La nacelle contenant le graphite est accrochée à la partie inférieure du ressort par l'intermédiaire d'une tige de verre. Le mélange d'halogènes est transféré dans le bas d'un tube par distillation. Le tube latéral de jonction est ensuite scellé de telle manière que l'ensemble de la balance se trouve fermé.

La pression de vapeur d'halogènes d'une part, la durée des expériences (plusieurs semaines) d'autre part, prescrivent l'usage de rodages et de robinets graissés.

Le mélange d'halogènes est maintenu à la température T_m fixe et le composé est porté à la température T_g à l'aide d'un four. La différence de température $T_g - T_m$ est variable et régulée à chaque valeur imposée.

b) La thermobalance différentielle

Elle a été utilisée pour les valeurs de T_m supérieures à l'ambiante. Nous avons construit un tel appareil qui avait déjà été réalisé au laboratoire sous une forme plus primitive (13).

Cet appareil permet d'apprécier, par pesée, les transferts de masse à l'intérieur du tube à deux boules. Celui-ci est solidaire d'une tige de silice dont une extrémité repose sur une pointe et l'autre est accrochée au fléau d'une balance (figure V). Le tube à deux boules est placé dans un four à deux enroulements qui fixe les températures T_m et T_g elles-mêmes mesurées par des thermocouples dont les soudures sont fixées sur les boules.

Tout transfert de matière d'une boule dans l'autre est mesuré à l'aide de la balance. La variation de poids du composé d'insertion s'obtient en multipliant la variation obtenue sur la balance par le rapport $\frac{OC}{AB}$.

OC est la distance de la pointe au fil de suspension de la tige au fléau de la balance.

AB est la distance entre les deux boules.

La précision et la fidélité des mesures sont bonnes pour des quantités de graphite de 0,5 ou 1 g.

Les isobares sont construites en portant en abscisse la différence $T_g - T_m$ et en ordonnée le nombre d'atomes d'halogènes pour 100 atomes de carbone. Elles sont caractérisées par les valeurs de T_m .

L'isobare de désorption à 0°C (figure VI) comporte un palier pour $\underline{n}$ voisin de 25 et un second moins net pour $\underline{n}$ voisin de 12,5. Ils correspondent aux composés C_8ICl et $C_{16}Cl$ de Hóoley (7) qui doivent, en réalité, être formulés $C_4I_{0,45}Cl_{0,55}$ et $C_3I_{0,45}Cl_{0,55}$.

Grâce aux vitesses de réaction plus élevées, on a pu déterminer les deux branches (sorption et désorption) des isobares 50° et 102° (figures VII et VIII).

L'hystérèse est notable, comme pour les autres systèmes graphite-halogènes. On ne retrouve pas le palier du composé en C_4 stable seulement au voisinage de la température ambiante et au-dessous.

Par contre, le palier de la phase en C_8 est net et le rapprochement des deux branches laisse supposer l'existence d'une phase plus pauvre, sans doute en C_{12} .

Le palier horizontal pour $T_g - T_m$ 75°C correspond aux "composés résiduels". Les analyses montrent un net enrichissement en iode dans ces composés (C_g peut atteindre 70 ou 80 %). Ceci s'explique par la rétention des atomes d'iode qui sont plus gros que ceux de chlore.

D'autres courbes isobares tracées à 20° et 150°C n'apportent pas d'éléments nouveaux.

3 - Le système graphite ICl-I₂

Dans un tel système, la pression et la composition de la vapeur ne dépendent que de T_m et T_g . L'iode dégagé lors de la réaction se condense et on est toujours en présence des mêmes corps dans la phase solide.

Le titre en iode de la vapeur est naturellement plus élevé que dans le cas du monochlorure pur et il en est de même pour celui du mélange inséré. C'est ce que montre le tableau II

Tableau II

T_m	$T_g - T_m$	C_m	C_g	P pesé	P d'ap. analyse	Formule
15°	4°	57,2	48	98	95	$C_{6,73}I_{0,48}Cl_{0,52}$
15°	4°	67,4	48,1	97,5	94	$C_{6,78}I_{0,48}Cl_{0,52}$

L'accroissement du titre en iode s'accompagne d'une diminution de stabilité du produit d'insertion comme le montre l'isobare 15° du système (figure IX).

4 - Le système graphite $ICl - ICl_3$

Comme pour le précédent, l'équilibre est ici fonction des seules variables T_m et T_g . L'iode dégagé par la réaction d'insertion se combine à ICl_3 pour former ICl . On est toujours en présence des mêmes phases solides.

Bien entendu la vapeur est ici plus riche en chlore que celle du monochlorure de même que les composés dont le titre en iode est de 42 à 43 % seulement (tableau III).

Ce titre semble assurer une stabilité maximale aux produits d'insertion : l'isobare 15° (figure X) comporte des

paliers particulièrement longs pour les phases C_4 , C_8 et C_{12} :

Tableau III

T_m	$T_g - T_m$	C_m	C_g	P% pesé	P d'après analyse	Formule
15°	4°	33,5	42,4	158,9	153,7	$C_{3,90}I_{0,424}Cl_{0,576}$
15°	4°	35,6	43,1	160,7	155,2	$C_{3,88}I_{0,431}Cl_{0,569}$

5 - Le système graphite- ICl_3

On retrouve ici la difficulté déjà rencontrée pour le système graphite- ICl : le titre en iode du composé d'insertion est plus élevé que celui du trichlorure : l'insertion entraîne donc une libération de chlore qui modifie les conditions d'équilibre. Celles-ci dépendent donc du rapport entre la masse de graphite et le volume offert à la vapeur. Pour 0,5 g de graphite et un volume de l'ordre du demi-litre, on obtient (tableau IV) des produits d'insertion pour lesquels la valeur de C_g , voisine de 40 %, est à peine inférieure à celle correspondant au système graphite $ICl-ICl_3$.

Tableau IV

T_m	$T_g - T_m$	C_m	C_g	P% pesé	P% d'après analyse	Formule
15°	5°	25	39,2	143,6	136	$C_{4,14}I_{0,392}Cl_{0,606}$
0°	20°	24,9	40,6	109,9	106	$C_{5,5}I_{0,406}Cl_{0,594}$

Dans ces conditions, on peut considérer que les seules variables indépendantes sont T_m et T_g mais ceci n'est qu'une approximation.

L'isobare 15° (figure XI) met nettement en évidence les phases en C_4 et en C_8 .

Au contraire, dans un volume limité, l'influence du chlore libéré se fait sentir comme le montrent les expériences suivantes effectuées dans des volumes de l'ordre de 20 cm^3 avec 0,5 g de graphite. On montre que dans ce cas la pression de chlore peut atteindre 20 cm Hg.

Expérience 1 : $P = 82,2\%$ $C_g = 32,8\%$

Expérience 2 : $P = 72\%$ $C_g = 30,4\%$

Pour réaliser ces essais, on mélange ICl_3 et le graphite dans un tube, on fait le vide et on laisse réagir. On distille ensuite sous une faible différence de température (4°C environ) ICl_3 en excès à une extrémité du tube et on effectue les analyses.

On observe donc une nette diminution du titre en iode du mélange inséré et du gain de poids P du graphite. On se rapproche de la valeur $P = 45\%$ obtenue par Croft (4) ce qui s'explique puisque celui-ci a opéré dans des conditions analogues à celles que nous avons décrites. L'étude complète du système graphite- ICl_3 implique donc finalement celle du système graphite- ICl_3 -chlore.

1 - Le système graphite $\text{ICl}_3\text{-Cl}_2$

Chlore gazeux

L'étude méthodique de ce système a exigé la mise au point d'un appareillage particulier représenté sur la figure XII. On l'utilise comme suit : après distillation de ICl_3 dans la partie inférieure, on introduit une pression de chlore. Celle-ci est lue sur le manomètre à mercure après introduction d'air par le robinet R jusqu'à égalisation des niveaux dans les deux branches du manomètre à acide sulfurique. Le chauffage de l'une des tubulures fait circuler et par suite homogénéise le mélange gazeux. On peut ainsi obtenir une vitesse de réaction appréciable malgré la faible vitesse de diffusion de ICl_3 due à la forte pression de chlore. Grâce au volant constitué par le ballon de 1 litre, la sorption ou la libération de chlore, au cours de l'insertion, ne produit que de faibles variations de pression.

Lorsqu'on veut changer cette dernière, on condense une partie du chlore dans un des tubes situé sur la partie droite de l'appareil, tube qui est ensuite scellé. Les résultats des mesures figurent au tableau V.

Ils résultent de plusieurs essais et la reproductibilité des mesures est bonne. Ils sont réalisés à la température ambiante. Le temps indiqué est celui qu'il a fallu attendre pour atteindre l'équilibre à partir du changement de la pression de chlore.

La masse $\underline{P}$ d'halogènes fixée par le graphite varie dans de larges limites en sens inverse de la pression de

Tableau V

$P_{C_{12}}$ cm Hg	P %	Temps
74	53,4	60 J
70	59,9	45
50	65,2	8
50	69,6	30
30	72,6	3
20	73,2	3
14	75,6	3
7	111,6	8
26	72,8	5
18	73,5	5
111	76	5
13,5	74,2	3
11	75	3
8	76,8	3
5	150	5

chlore. Cette variation est la résultante de deux facteurs :

- le titre en iode Cg du mélange inséré décroît lorsque la pression de chlore augmente. Voisin de 40 % en l'absence de chlore libre (voir système graphite- ICl_3) il est de 28,3 % pour une pression de 25 cm Hg et de 25,2 % pour 60 cm Hg. Cette variation de Cg ne suffit évidemment pas à expliquer à elle seule celle du poids P.

- le nombre $\underline{n}$ d'halogènes insérés pour 100 carbones diminue avec Cg et cela par sauts brusques, c'est-à-dire par changements de phases : le passage de $P = 75 \%$ à $P = 150 \%$ lorsque la pression de chlore passe de 11 à 5 cm Hg correspond évidemment au passage d'une phase en C_8 à une phase en C_4 (voir figure XIII). Il y a une limite au-delà de laquelle il n'est plus possible d'obtenir un composé en C_4 ce qui

explique les résultats obtenus avec ICl_3 dans les volumes limités.

L'influence de la pression de chlore s'analyse aisément si l'on tient compte de l'équilibre $\text{ICl}_3 \rightleftharpoons \text{ICl} + \text{Cl}_2$ pour lequel on a :

$$\frac{P_{\text{ICl}} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{ICl}_3}} = K \quad (1,09 \cdot 10^{-3} \text{ à } 25^\circ\text{C})$$

P_{ICl_3} est constante en présence du solide.

On a donc :

$$P_{\text{ICl}} = \frac{K \cdot P_{\text{ICl}_3}}{P_{\text{Cl}_2}}$$

ce qui explique la baisse du titre en iode du produit d'insertion lorsque P_{Cl_2} croît.

La courbe isobare 20° du système graphite $\text{ICl}_3\text{-Cl}_2$ vapeur ($p = 5 \text{ cm Hg}$) (figure XIV) met en évidence le peu de stabilité de la phase en C_4 . Par contre, le palier de la phase en C_8 est assez large et la phase en C_{12} apparaît ici mieux que dans tous les autres systèmes.

Chlore liquide

Le titre en iode de la vapeur en équilibre avec le mélange ICl_3 solide - Cl_2 liquide, est très faible. La réaction d'insertion est, par suite, extrêmement lente. On a préféré faire réagir, sur le graphite, le chlore liquide saturé de ICl_3 . La technique expérimentale est la même que celle employée pour l'étude du système graphite-chlore liquide (figure III).

Mais ici la pesée ne suffit pas. Une fois celle-ci effectuée, on refroidit simultanément le chlore liquide et le produit d'insertion contenu dans la nacelle, on les sépare par scellement du tube et on soumet le composé à l'analyse.

Deux expériences effectuées à 0°C ont donné, après 6 semaines, les produits de formule :



Leur composition est assez semblable à celle des précédents. La température plus basse (0° au lieu de 20°C) et l'action du liquide, plus réactif que la vapeur ont permis d'obtenir des produits relativement riches en halogènes, malgré un titre en iode Cg plus faible que dans les expériences en phase vapeur.

On peut donc conclure qu'au-dessus de l'ambiante le graphite ne réagit pas avec le chlore si celui-ci est exempt d'iode. Par contre, au-dessous de 0°, il y a réaction même en l'absence d'iode.

2 - Equilibres entre le graphite et les mélanges iode-chlore liquide

Deux groupes de mesures ont été effectuées à l'aide de tubes à deux boules pour les températures $T_m = 100^\circ\text{C}$ et $T_m = 60^\circ\text{C}$. Les tubes sont placés dans un four à deux enroulements qui permet de réaliser un gradient de température. Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples dont les soudures sont placées sur les boules. Le tube est ensuite scellé et analysé comme décrit précédemment.

A 60°C, le mélange iode-chlore est liquide pour les titres en iode compris entre 73 % (apparition de I_2 solide) et 40 % (apparition de ICl_3 solide).

A 100°C, le domaine d'homogénéité est plus large (27 % $\leq$ Cm $\leq$ 90 %) mais les mesures sont limitées du côté des fortes teneurs en chlore par la pression de vapeur élevée des mélanges qui gêne le scellement du tube à deux boules.

Par ailleurs, à ces températures la phase riche de formule $C_4I_XCl_Y$ n'est pas stable (voir chap. II A-2) ; on a donc effectué les mesures en fixant Tg à 25° au-dessus de Tm de façon à se placer dans le domaine de stabilité des phases en C_8 .

Les figures XV et XVI représentent les résultats respectivement pour Tm = 60°C et Tm = 100°C. On constate (échelle droite des diagrammes) que Cg croît lentement avec Cm sans dépasser beaucoup la valeur 50 %. En même temps que Cg croît, le nombre n d'halogènes insérés décroît (échelle gauche).

C - Remarques

Stabilité des composés halogénés en fonction de la température

Les résultats précédents ainsi que les données de la littérature (1) montrent que la stabilité des composés d'insertion des halogènes diminue lorsque la température augmente.

Le chlore ne s'insère qu'à une température inférieure à 0°C.

Les composés $C_{4X}I_{X}Cl_Y$ ne sont plus stables à 50°C.

F. Bloc (14) a fait des observations analogues lors d'une étude sur la dilatation de différents graphites lors de l'insertion du brome.

Ces résultats nous ont amené à étudier systématiquement la stabilité thermique des composés graphite-brome.

Une courbe isobare - 45° graphite-brome a été tracée (figure XVII). Elle possède un palier supérieur deux fois plus long qu'à la température ambiante, ce qui indique un net accroissement de stabilité de C_8Br .

Nous avons d'autre part, tracé des courbes de la quantité de brome fixée en fonction de la température. A cette fin, on utilise un "tube à deux boules" dont la boule froide est remplacée par un capillaire calibré (figure II). Cet ensemble est placé dans un four à deux parties et T_g et T_{Br} sont fixés.

On peut ainsi calculer la quantité de brome fixée par référence à un tube semblable sans graphite et en faisant les corrections nécessaires.

Les courbes de la figure XVIII ont été obtenues pour du graphite de Ceylan brillant. Le nombre d'atomes de brome pour 100 atomes de carbone est porté en abscisse, la température du brome en ordonnée.

La courbe I qui correspond à une température du graphite $T_g = T_{Br} + 5^\circ C$, donne la teneur maximale en brome du graphite. Elle indique qu'au-dessus de 50°C, le composé C_8Br cesse d'être stable. On peut également observer des paliers correspondant aux composés $C_{12}Br$ et $C_{16}Br$.

La courbe II construite pour une température du graphite $T_g = T_{Br} + 75^\circ\text{C}$ donne la teneur du composé résiduel. Les deux courbes se rejoignent à une température de 190° correspondant à une pression de brome de 25 atmosphères.

Les courbes tracées pour d'autres graphites (Madagascar, Caborundum) sont semblables.

L'existence des phases a été confirmée par une étude radiocristallographique (15).

Ces mesures confirment et complètent les résultats existant. Nous proposons d'autre part une nouvelle méthode d'étude en faisant varier simultanément la température et la pression.

Cinétique des réactions

Comme déjà dit au début de ce travail, la réaction des mélanges iode-chlore liquides avec le graphite est extrêmement rapide, au moins lorsque le titre en iode ne s'écarte pas trop de 50 %.

Les courbes de la figure XIX permettent d'apprécier la vitesse de réaction de la vapeur au voisinage de l'ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$). Pour $T_g = T_m$ on dépasse en quelques heures le gain de poids $\underline{P}$ correspondant au composé limite en C_4 ce qui indique une condensation capillaire du monochlorure d'iode sur le graphite. Celle-ci est supprimée pour $T_g - T_m = 5^\circ\text{C}$. Dans ce cas, la composition limite n'est pas atteinte après 24 heures. Un point d'inflexion marque le passage par la phase en C_8 .

D - Conclusion

Nos mesures confirment l'existence de composés ternaires graphite-chlore-iode dont les plus riches en halogènes

peuvent être formulés $C_4I_XCl_Y$ ($X + Y = 1$).

Nous avons d'autre part mis en évidence des phases de formule $C_8I_XCl_Y$ et $C_{12}I_XCl_Y$.

La stabilité thermique des composés ternaires graphite-chlore-iode diminue avec la température comme celle des autres composés halogénés. Nous avons montré que les composés $C_4I_XCl_Y$ n'existent plus à 50°C. Il en est de même des composés graphite-brome dont le plus riche n'est plus C_8Br au-dessus de 50°C.

Pour préparer un produit de composition déterminée, on aura intérêt à se placer à la température la plus haute compatible avec l'existence du produit, car cela permet d'avoir une vitesse rapide. Pour l'étudier, on se placera à une température plus basse où sa stabilité sera plus grande et où il pourra être manipulé plus facilement.

Par ailleurs, le titre en iode C_g du mélange d'halogènes inséré, influe sur la stabilité : la valeur optimale semble comprise entre 40 et 46 % et les composés en C_4 ne semblent pas exister en dehors de ces limites au moins au-dessus de 0°C. L'instabilité des composés d'insertion ternaires aux fortes teneurs en iode et en chlore est d'ailleurs logique puisque l'iode pur est incapable de s'insérer et que le chlore ne réagit avec le graphite qu'au-dessous de 0°C.

Le titre en iode du mélange d'halogènes insérés est inférieur à celui du mélange d'halogènes libres en équilibre avec lui dans le cas du monochlorure d'iode. ICl est en équilibre avec des composés $C_{p0,45}I_{0,55}Cl_{0,55}$; cette observation recoupe celle déjà faite pour le système graphite-brome-iode.

Dans le cas général, on a un titre en iode inférieur à 50 %. L'excès de l'halogène le plus électronégatif mesure

peut-être la fraction ionisée qui selon Hennig (2) assurerait la liaison. Celle-ci représenterait ainsi entre 10 et 20 % du total des halogènes insérés. Il semble d'ailleurs que cet excès soit nécessaire à l'insertion puisque lorsque le titre en iode approche de 50 % le nombre total d'halogènes insérés diminue.

On peut également se demander pourquoi le système graphite-chlore-iodé comporte des composés en C_4 , alors que les composés les plus riches des autres systèmes graphite-halogènes sont en C_8 . Plusieurs facteurs peuvent intervenir :

- la présence de l'halogène le plus lourd, l'iode, qui stabilise les composés grâce à sa masse atomique élevée (le chlore donne des composés moins stables que le brome).

- la présence de l'halogène lourd le plus électro-négatif le chlore, qui, en s'ionisant par capture d'électrons du graphite assure la liaison.

- le moment dipolaire élevé des molécules de ICl (0,54 Debye) : son effet stabilisateur tiendrait aux attractions électrostatiques entre molécules insérées d'une même couche et peut être aux moments dipolaires induits par ces molécules le long des feuillets graphitiques.

- enfin la distance iode-chlore dans la molécule de ICl ($2,44 \text{ \AA}$), très voisine du paramètre du graphite ($2,45 \text{ \AA}$) qui permettrait de placer les atomes d'halogènes d'une même molécule au centre de deux hexagones carbonés voisins.

En fait, il semble bien que ces différents facteurs doivent agir de façon simultanée et concurrente. Une partie des halogènes serait sous forme de molécules ICl qui serviraient d'entretoise entre les molécules de chlore et seraient liées au graphite par une liaison type "Van der Waals".

Ces molécules, grâce à leur moment dipolaire, favoriseraient l'ionisation des atomes de chlore et assureraient la liaison.

L'étude cristallographique qui suit permet d'apporter quelques précisions sur cette question.

C H A P I T R E I I I

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET VARIATIONS DIMENSIONNELLES

A - Données cristallographiques

Les principales phases mises en évidence et décrites au cours du chapitre II ont été soumises à l'analyse radiocristallographique (16). A cet effet, elles ont été préparées à partir de graphite de granulométrie inférieure à 40μ , introduites dans des tubes de Lindemann et soumises au rayonnement K_{α} du cobalt.

L'introduction se fait à partir du tube à deux boules ouvert à l'atmosphère pendant un temps très court. On utilise une quantité de graphite assez importante (250 mg par exemple) dont quelques mg suffisent pour la réalisation du cliché. Sur la partie restante, on effectue les pesées et les analyses qui permettent de vérifier les valeurs de n et de Ci .

Le tableau VI donne les distances réticulaires mesurées pour les phases $C_{4,45}I_{0,45}Cl_{0,55}$ et $C_{8,45}I_{0,45}Cl_{0,55}$.

L'indexation des raies 001 (reconnaissables à leur aspect : elles sont relativement larges et intenses) permet la mesure des périodes d'identité selon l'axe C, c'est-à-dire des distances entre deux couches insérées. On trouve $d = 7,09 \text{ \AA}$

pour la phase en C_4 et $10,42 \text{ \AA}$ pour la phase en C_8 . La différence entre ces deux valeurs est sensiblement égale à la distance interplanaire dans le graphite pur ($3,35 \text{ \AA}$)

$$7,09 + 3,35 = 10,44$$

Tableau VI

$C_4I_{0,45}Cl_{0,55}$			Rüdorff			$C_8I_{0,45}Cl_{0,55}$		
d	I	indexation	d	I	indexation	d	I	indexation
7,14	f	001				10,24 env.	tf	001
4,619	f					5,273	ttf	002
3,948	tf					4,823	tf	
3,56	F	002	3,467	F	006	3,490	F	003
3,246	f					3,299	ttf	
3,058	f					3,089	tf	
2,712	tf					2,619	ext f	004
2,614	tf							
2,467	ext f							
2,351	ttf		2,313	tf	009			
2,149	ttf					2,096	ttf	005
2,035	m					2,029	f	
1,957	ext f							
1,885	ext f							
1,814	ext f							
1,770	m	004	1,755	m	0012	1,737	m	006
1,576	f							
1,418	ttf	005						
1,226	ext f					1,224	tf	
1,203	ext f							
1,184	ttf	006	1,183	f	0018			
1,157	ttf					1,157	f	009
0,9145	ext f					0,9997	ext f	
0,9034	ext f					0,9788	ext f	
0,877	ext f	008						

On est ainsi amené à considérer la phase en C_4 comme étant d'un stade inférieur, par exemple du premier stade, et la phase en C_8 comme étant d'un stade supérieur d'une unité à celui

de la phase précédente, par exemple le second.

Rappelons que le stade désigne dans les composés d'insertion, le nombre minimal d'intervalles contenant une couche insérée. Si tous les intervalles entre couches graphitiques sont occupés, le composé est du premier stade.

La comparaison de l'intensité des raies 001 de la phase en C_8 confirme cette manière de voir : les distances 3,35 - 7,09 - 10,44 sont sensiblement dans le rapport 1 - 2 - 3. On doit donc s'attendre à ce que les raies les plus intenses soient la raie 003 ou ses multiples (006, 009 ...) pour lesquelles les réflexions sur les divers plans graphitiques coïncident avec celles qui se produisent sur les couches insérées. C'est effectivement ce que l'on observe.

Les distances réticulaires mesurées par Rüdorff et ses collaborateurs (3) (colonne médiane du tableau VI), se rapportent donc très vraisemblablement à cette dernière phase. L'absence de raies autres que les 001 sur le diagramme de cet auteur s'explique par la présence d'un large excès de monochlorure d'iode condensé en surface qui absorbe les rayons X diffractés par le composé d'insertion. Cet excès a d'ailleurs amené les auteurs à indexer les raies 001 d'une manière différente de la nôtre.

Certaines des isobares décrites au chapitre II mettent en évidence, à côté des phases en C_4 et C_8 , une phase en C_{12} dont la structure serait donc du 3ème stade. Le tableau VII donne les périodes mesurées et les périodes calculées à partir de celles des composés en C_4 et en C_8 pour une suite de phases de formule générale $C_{4m}I_XCl_Y$.

Tableau VII

Formule	Période d'identité expérimentale	Période d'identité calculée
$C_{12}I_XCl_Y$	13,84 Å	13,79 Å
$C_{16}I_XCl_Y$	17,15	17,14
$C_{16}I_XCl_Y$	17,13	17,14
C_{20}	20,46	20,49
C_{20}	20,47	20,49
C_{24}	23,87	23,84
C_{40-48}	43,94	43,94
Composé résiduel : ($\approx C_{120}$)	6,70	6,70 graphite

Le bon accord entre les deux groupes de valeurs confirme l'existence de composés de stade supérieur à deux et l'hypothèse sur la valeur des stades. Ces données recourent d'ailleurs celles obtenues avec les composés graphite brome (15).

Les périodes d'identité varient légèrement avec le titre en iode, comme le montre la comparaison des valeurs ci-dessus correspondant à un titre en iode Cg de 45 % avec celles du tableau VIII relatives à un titre en iode de 42 %. Ce fait est normal puisque les atomes de chlore ont un diamètre plus faible que ceux d'iode.

L'influence de la température sur la distance interplanaire est importante. Les mesures effectuées sur un même échantillon de phase en C_4 ont donné à 20°C et - 60°C les

Tableau VIII

Formule	Période d'identité	Stade
$C_4I_{0,42}Cl_{0,58}$	7,03 Å	1er
$C_8I_{0,42}Cl_{0,58}$	10,41 Å	2ème
$C_{60}I_{0,42}Cl_{0,58}$	55 Å	15ème

valeurs 7,09 et 6,98 Å. Le coefficient de dilatation du composé normalement au plan des feuilletts d'environ $1,9 \cdot 10^{-4}$ est beaucoup plus élevé que celui du graphite ($1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-6}$) (10). Cette variation correspond bien à la liaison carbone-halogènes car pour les raies hk0 et hh0, les valeurs n'ont que très peu changé, ce changement correspondant au coefficient de dilatation du graphite.

Les raies de la phase $C_4I_{0,45}Cl_{0,55}$ peuvent être indexées à l'aide des abaques de Bunn et du calcul dans une maille hexagonale de paramètres :

$a = 12,25 \text{ Å} = 5 \text{ fois la distance entre les centres des hexagones de carbone dans le graphite}$

$c = 28,36 \text{ Å} = 4 \text{ fois la distance interplanare. Les indexations possibles sont données dans le tableau IX.}$

Cette maille contient 200 atomes de carbone et 50 atomes d'halogènes.

On peut également indexer les raies moins nombreuses de la phase $C_8I_{0,45}Cl_{0,55}$ dans une maille hexagonale de paramètres :

$a = 12,85 \text{ Å}$

$c = 20,84 \text{ Å} = 2 \text{ fois la distance entre deux couches insérées}$

Tableau IX

d_A° mesurée	Indexation possible hkl
7,14	0 0 4
4,619	1 1 4
3,948	2 1 0
3,56	0 0 8
3,246	2 1 5
3,058	1 1 8
2,712	2 0 9
2,614	4 0 0
2,467	3 1 6 - 2 1 9
2,351	3 0 9 - 3 2 2 - 0 0 12
2,149	1 3 9 - 2 3 6
2,035	3 3 0 - 5 0 4
1,957	2 4 3
1,885	1 5 2 - 4 2 5
1,814	5 0 8
1,770	0 0 16
1,576	1 6 4 - 6 0 8
1,418	0 0 20
1,226	5 5 0
1,203	5 5 4
1,184	0 0 24
1,157	5 5 8
0,9145	5 8 6 - 4 9 3
0,9034	5 8 8
0,877	0 0 32

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Rüdorff (1) et d'autres plus récents publiés par Eeles et Turnbull (17) sur les composés graphite-brome. Mais il faut noter que les clichés des composés C_8Br et $C_8I_{0,45}Cl_{0,55}$ sont eux-mêmes assez différents. Une même structure avec des distances interplanaires aussi voisines (7,05 et 7,09 Å) donnerait des spectres très proches l'un de l'autre. Or ce n'est pas le cas et hormis les 001 donnant la distance interplanaire et les hk0 ou hh0 correspondant au réseau graphitique les raies sont très différentes.

Une étude sur monocristaux serait nécessaire pour confirmer nos hypothèses et déterminer la position des atomes dans la maille.

B - Mesures dilatométriques et pycnométriques

Elles étaient destinées principalement à vérifier les résultats des rayons X et en particulier à choisir entre les valeurs possibles du paramètre C.

Les mesures dilatométriques ont porté sur la réaction du monochlorure d'iode sur un pyrographite et les mesures pycnométriques sur des composés en équilibre avec le mélange $\text{ICl} + \text{ICl}_3$ qui assure la meilleure définition possible des paramètres analytiques.

1 - Mesures dilatométriques sur un pyrographite

Les pyrographites sont formés d'un ensemble de cristallites élémentaires dont les feuillets sont orientés parallèlement au plan de dépôt. De ce fait, les dilatations des cristallites perpendiculairement au plan des feuillets au cours des réactions d'insertion peuvent être atteintes par des mesures macroscopiques.

Effectuées en collaboration avec Y. Renauld (17), nos mesures ont porté sur un pyrographite déposé à 2100°C et recuit à 2500°C (échantillon P₁ du Groupe Français d'Etude des Carbones). L'éprouvette cylindrique de 5 mm de diamètre et 10 mm de hauteur est placée dans une nacelle en verre, de telle sorte que l'axe de révolution, normal au plan de dépôt soit vertical. La nacelle est suspendue à un ressort de silice, à l'intérieur d'un tube de pyrex vertical contenant le monochlorure d'iode à la partie inférieure, légèrement refroidie. La préparation de

l'ensemble s'opère comme décrit au chapitre précédent. Un four, commandé par un régulateur, permet de fixer la différence de température entre l'échantillon et le monochlorure d'iode, et par suite la quantité d'halogènes sorbée. L'allongement du ressort de silice, mesuré au cathétomètre donne le gain de poids P du graphite ; l'épaisseur de l'échantillon est déterminée à l'aide d'un oculaire micrométrique au $1/50$ de mm, adapté au cathétomètre, par visée à travers deux fenêtres du four diamétralement opposées.

Les résultats des mesures sont représentés par la figure XX où l'on a porté n en abscisse et l'accroissement relatif d'épaisseur $\frac{\Delta L}{L}$ en ordonnée. La courbe de désorption est pratiquement une droite passant par l'origine. La courbe de sorption est moins régulière et ses fluctuations sont sans doute liées à la texture du pyrographite (tensions internes). Tout se passe comme si une petite quantité d'atomes d'halogènes était capable de provoquer l'écartement des feuillets et que le remplissage ultérieur du feuillet se passait sans modification d'épaisseur. Ce phénomène doit être relié avec les états métastables décrits par Ubbelohde et coll. (8) dans une étude sur la dilatation des pyrographites lors de l'insertion du brome.

2 - Mesures pycnométriques

Les diagrammes de rayons X montrent que l'insertion ne modifie pas le paramètre a du graphite. Dans ces conditions, la variation relative d'épaisseur des cristallites $\frac{\Delta L}{L}$ normalement au plan des feuillets est égale à la variation relative de volume $\frac{\Delta V}{V}$ qui peut être mesurée par pycnométrie.

Nous avons construit un pycnomètre (figure XXI) permettant la mesure en phase gazeuse et à basse température, du volume de différents composés décrits au chapitre précédent.

Fonctionnement

On fait d'abord le vide dans l'ensemble de l'appareil. Puis on ferme le robinet R_5 et on introduit de l'azote dans la partie comprise entre les robinets R_4 , R_5 , R_6 et R_7 . Ce gaz est à la pression atmosphérique. On ouvre ensuite le robinet R_5 . On rétablit ensuite la pression en ouvrant le robinet R_2 et en élevant le niveau du mercure. On peut vérifier que la pression est égale à la pression atmosphérique grâce au manomètre à huile. Le capillaire calibré ayant été préalablement étalonné on peut lire directement le volume du composé. Nous avons opéré à -21°C (eutectique glace - $\text{NaCl } 2\text{H}_2\text{O}$) afin de réduire le plus possible la tension de vapeur des composés halogénés.

Le composé d'insertion est préparé indépendamment dans un tube à deux boules et transféré dans le tube de mesure relié à l'appareil par un rodage plat.

On doit thermostatier les tubulures contenant les gaz. Dans ces conditions, on obtient une précision de l'ordre de 1 à 2 % ce qui est suffisant pour vérifier les résultats des rayons X étant donné la dilatation importante obtenue.

La figure XXII représente les résultats des mesures effectuées sur les produits de réaction du graphite naturel de Ceylan ayant servi aux autres études avec le mélange $\text{ICl} + \text{ICl}_3$. La proportionnalité entre le nombre d'halogènes insérés et l'accroissement relatif de volume paraît vérifiée aux erreurs de mesure près.

La densité d'un composé : $\text{C}_{41}\text{O}_{,42}\text{Cl}_{0,58}$ est de 2,79.

On peut également considérer la densité du mélange d'halogènes dans une couche insérée. La valeur calculée est inférieure de 12 % à celle du mélange d'halogènes libres. Cela peut correspondre d'une part à l'ionisation des atomes de chlore,

d'autre part à la structure très compacte des couches insérées.

On peut noter que pour les composés des alcalins, on observe le phénomène inverse.

Le tableau X permet de comparer les dilatations $\frac{\Delta L}{L}$ et $\frac{\Delta V}{V}$ déduites des courbes expérimentales pour diverses compositions à celles calculées à partir des valeurs des raies 001

Tableau X

Composition	Ic proposée	Dilatation calculée	Dilatation mesurée	$\frac{\Delta V}{V}$ mesurée
$C_4I_{0,42}Cl_{0,58}$	7,03 Å	109,6 %	107	107,5
$C_8I_{0,42}Cl_{0,58}$	10,38	54,9	54,5	53
C_{12} - -	13,83	37,6	37	35
C_{24} - -	23,78	18,3	18,5	18
C_{60} - -	53,93	7,3		7,5

Ces résultats permettent en particulier de faire un choix définitif entre l'hypothèse de Rüdorff et la nôtre en ce qui concerne l'indexation des raies 001. D'autre part, les stades sont bien ceux que nous avons prévus car les valeurs des dilatations se déduisent les unes des autres.

Conclusion

Les études radiocristallographiques, dilatométriques et pycnométriques ont donc permis de préciser les résultats des déterminations pondérales et analytiques. Les diverses phases du système graphite-chlore-iode peuvent être représentées par la formule générale $C_{4m}I_XCl_Y$ (avec $X + Y = 1$), formule où $\underline{m}$ désigne le stade.

La distance entre deux plans graphitiques encadrant une couche d'halogènes qui varie légèrement avec le titre en iode, est voisine de celle qui a été mesurée dans les autres systèmes graphite-halogènes comme le montre le tableau XI.

Tableau XI

Réactif	Cl ₂	Br ₂	IBr	ICl	ICl + ICl ₃
composé	C ₈ Cl	C ₈ Br	C ₈ I _{0,39} Br _{0,61}	C ₄ I _{0,45} Cl _{0,55}	C ₄ I _{0,42} Cl _{0,58}
d Å	6,16*	7,05	7,12	7,09	7,03

* valeur tirée de mesures pycnométriques (11)

Il apparaît difficile de tirer de ces valeurs des conclusions définitives : en particulier la distance interplanaire calculée d'après Setton (10) est légèrement différente de celle qui est mesurée.

D'autre part, on obtient à peu près les mêmes valeurs en prenant non plus les rayons ioniques des atomes d'halogènes mais les rayons de Van der Waals.

Il apparaît donc possible que les molécules de mono-chlorure d'iode jouent le rôle d'entretoise et aient avec le graphite une liaison de Van der Waals et que seuls les atomes de chlore en excès aient une liaison ionique qui assurerait la stabilité des composés. Ainsi, seraient expliqués les différents résultats de ce chapitre et du précédent.

C H A P I T R E I V

REACTIONS DES MELANGES DE CHLORE ET D'IODE

AVEC DIFFERENTS MATERIAUX CARBONES

La comparaison de l'action des réactifs sur différents matériaux carbonés est d'un grand intérêt. Nous avons donc fait des essais avec différents carbones disponibles au laboratoire.

1 - Les graphites artificiels agglomérés

L'action du monochlorure d'iode sur différents graphites naturels et artificiels donne des résultats comparables à ceux obtenus avec le graphite de Ceylan. Toutefois, la diminution de la taille des grains favorise l'adsorption de sorte que les paliers des courbes sont moins nets :

Avec les pyrographites , on obtient le même nombre d'halogènes n et le même titre en iode Cg qu'avec le graphite.

Des mesures d'accroissement de poids et de volume ont été faites sur des bâtonnets de graphite artificiel.

On observe une variation de volume apparent très importante lors de l'action de ICl , de beaucoup supérieure à la variation réelle de volume (107 - 110 % : v. chapitre précédent).

Tableau XII

	ICl	Br
Accroissement de poids %	156 %	76 %
Accroissement de longueur %	37,8 %	23 %
Accroissement de volume apparent %	162 %	51 %

Pour le composé bromé par contre, cet accroissement du volume apparent est du même ordre que celui du volume réel (51 % au lieu de 55 %).

D'autre part, alors que les échantillons soumis au brome sont apparemment intacts, ceux qui ont subi l'action de ICl sont disloqués et pulvérulents même s'ils ne contiennent qu'un halogène pour 8 carbones.

Il semble que le chlorure d'iode attaque plus que le brome les joints entre cristallites et ce, même si ces joints ne sont pas encore graphités. Il y a une dilatation indépendante de chaque cristallite et accroissement des volumes intersticiels.

2 - Les cokes

Maire et Mering (19) ont étudié l'action du brome sur les carbones prégraphitiques. L'insertion ne se produit que pour les cokes partiellement graphités et dépend du degré de graphitisation. Nous avons exposé aux vapeurs émises par le mélange $ICl + ICl_3$ une série de cokes de pétrole recuits à des températures (HTT) croissantes. L'halogène en excès est redistillé sous une différence de température de 3 - 4°C.

Comme le montrent les résultats figurant au tableau XII, il y a dans tous les cas insertion de 25 atomes d'halogène pour 100 carbones. Mais le titre en iode Cg supérieur à 42 % dans le cas du graphite est ici plus faible. Cette variation de Cg particulièrement marquée pour le coke 1250°C est certainement liée aux différences de propriétés électroniques des différents cokes.

Tableau XIII

Cokes de Pétrole HTT	Accroissement de poids P %	Cg %	n
1250°C	131,6	33	24
1600°C	144,2	40,5	23,9
2000°C	136,2	39,9	22,7
2400°C	156	41,3	25,6

Les produits ci-dessus ont été soumis à l'analyse radiocristallographique. Les raies des clichés obtenus sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau XIV

Cokes de pétrole	HTT 1250°C	HTT 1600°C	HTT 2000°C	HTT 2400°C
	7,20 M 001 floue	7,20 M 001	7,09 f 001	7,17 g 001
	3,58 F 002	3,57 F 002	3,54 F 002 2,027 ttf	3,54 F 002 3,22 ttf 3,05 ttf 2,02 f
	1,61 ttf		1,174 004	1,753 f 004
Période d'ident.	7,16 Å	7,14 Å	7,08 Å	7,08 Å

On peut noter que les raies sont floues et peu nombreuses surtout pour les composés obtenus avec les premiers coques. On observe essentiellement les raies 001 qui permettent de calculer avec une bonne approximation la période d'identité le long de l'axe C. Par analogie avec les composés du graphite, on peut penser que les produits obtenus sont du premier stade. L'écart entre les distances interplanaires du graphite ($3,35 \text{ \AA}$) et des coques non graphitées) ($\approx 3,44 \text{ \AA}$) se retrouve sensiblement dans les composés d'insertion.

Contrairement, à ce qui se passe avec le brome, on observe donc une réaction avec les coques 1250 et 1600°C qui sont des coques peu graphités. Des essais de réaction des vapeurs du mélange $\text{ICl} + \text{ICl}_3$ sur un coke d'anthracène HTT 450°C donnent un produit contenant un nombre d'atomes d'halogènes voisin de 25 pour 100 carbones et un titre en iode Cg de 37 à 40 %. Mais ces résultats sont obtenus sous certaines conditions, à cause du dégazage important de ces produits lors de la réaction d'insertion. Il faut refaire le vide 2 ou 3 fois à 24 heures d'intervalle, pour éliminer les gaz dégagés qui bloquent la réaction, si on veut obtenir les composés les plus riches en halogènes.

Par contre, des essais de sorption du même réactif sur des coques non graphitables (coke de saccharose du GFEC) ont conduit à des gains de poids inférieurs à 2 %, que l'on peut attribuer à une adsorption superficielle.

Le mélange iode-chlore s'insère donc dans les coques graphitables quel que soit leur degré de graphitisation.

CONCLUSION

Le présent travail a permis d'établir les formules des principales combinaisons ternaires graphite-chlore-iode.

Avec le monochlorure d'iode, les produits les plus riches ont pour formule $C_4I_{0,45}Cl_{0,55}$. Les courbes isobares de stabilité montrent qu'il existe d'autres phases contenant respectivement 1 atome d'halogène pour 8 et 12 atomes de carbone.

Nous avons précisé la composition des produits d'insertion obtenus à partir de la vapeur de tous les mélanges solides et de mélanges liquides dans certaines conditions.

Les combinaisons présentent de grandes analogies avec les composés graphite-brome et graphite-brome-iode. Cependant, les composés les plus riches sont ici du 1er stade et contiennent 1 halogène pour 4 carbones, alors que dans les autres systèmes, ils sont du 2ème stade avec leur rapport halogène/carbone de 1/8. L'insertion fait varier l'écartement des plans de carbone de 3,35 à 7,09 Å.

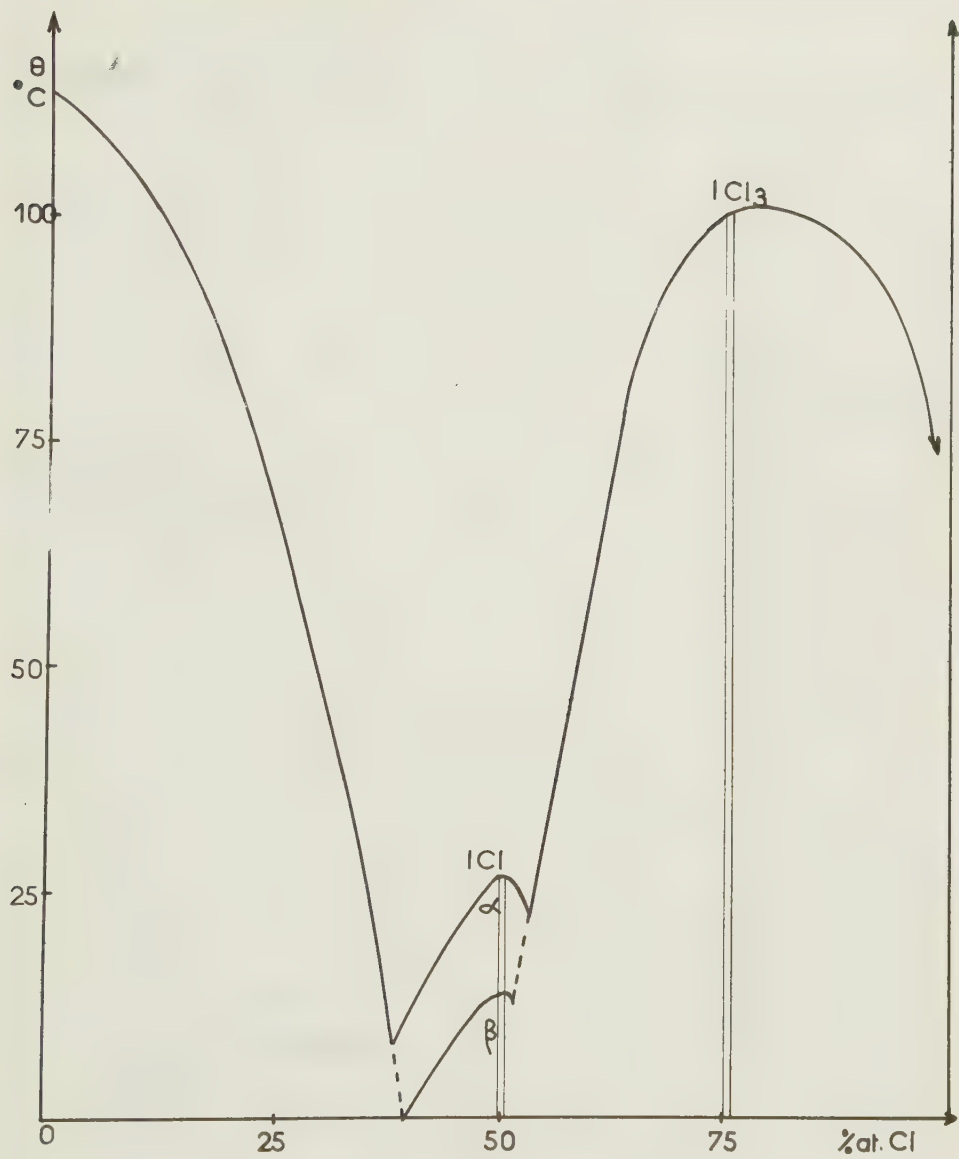
D'autre part, le mélange chlore-iode s'insère non seulement dans le graphite, mais encore dans les cokes graphitables quel que soit leur degré de graphitisation.

Cet ensemble de résultats complète les données que nous possédions sur l'insertion des halogènes dans le graphite et permet la préparation d'un certain nombre de produits remarquables. Il a exigé la mise en oeuvre d'appareillages permettant l'étude de réactions de longue durée avec des mélanges d'halogènes assez corrosifs.

Notre étude ouvre la voie à des mesures radiocristallographiques et des mesures de propriétés électroniques destinées à préciser la structure des diverses phases et la nature des liaisons carbone-halogènes.

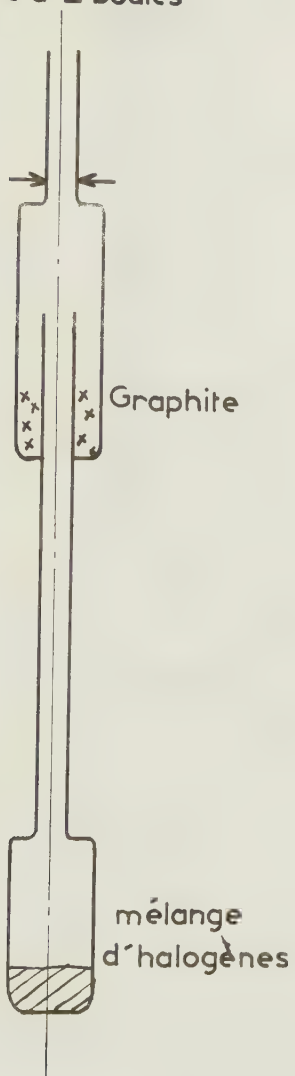
BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. HEROLD, R. SETTON, N. PLATZER Les carbones II, 462
Masson - Paris
- (2) G.R. HENNIG J. Chem. Phys. 20,
1443 (1952)
- (3) W. RUDORFF, U. SILS, R. ZELLER Z. Anorg. u. allgem.
Chem. 292, 46 (1957)
- (4) R.C. CROFT Aust. J. Chem. 2,
184 (1956)
- (5) G. COLIN, A. HEROLD C.R. Ac. Sc. 244, 2294
- (6) G. COLIN Thèse , Nancy, 1962
- (7) J.G. HOOLEY Can. J. Chem. 40, 756
(1962)
- (8) G.A. SAUNDERS, A.R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. 271 A,
D.A. YOUNG 499 (1963)
- (9) W. STORTENBECKER Z. Physik. Chem. 2, 11
(1889) 10, 183
- (10) A. HEROLD Bull. Soc. Chim. 999
(1955)
- (11) R. JUZA, P. JONCK, A. SCHMECKENBECKER Z. Anorg. u. allgem.
Chem. 46, 292 (1957)
- (12) G.U. CALDER, W.F. GIAUQUE J. Phys. Chem. 69-7, 2443
(1965)
- (13) A. HEROLD Bull. Soc. Chim. Fr. 533
(1960)
- (14) F. BLOC Thèse , Nancy, 1964
- (15) B. BACH, M. BAGOUIN, F. BLOC C.R. Ac. Sc. 257, 681
A. HEROLD (1963)
- (16) B. BACH, A. HEROLD C.R. Ac. Sc. 257, 1706
(1963)
- (17) W.T. EELES, J.A. TURNBULL Proc. Roy. Soc. 283 A,
179 (1965)
- (18) Y. RENAULD Diplôme d'Etudes Supé-
rieures, Nancy, 1965
- (19) MAIRE, MERING 3rd Conférence on Car-
bon , 337 (1959)

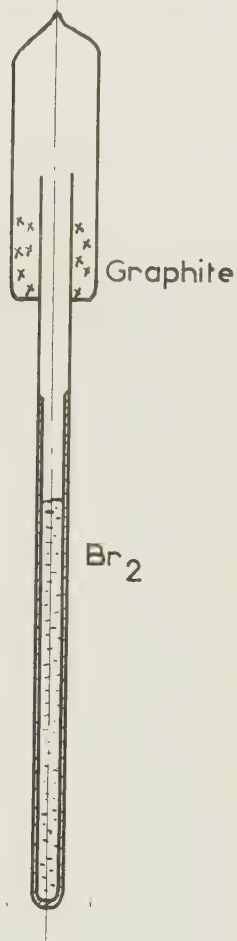


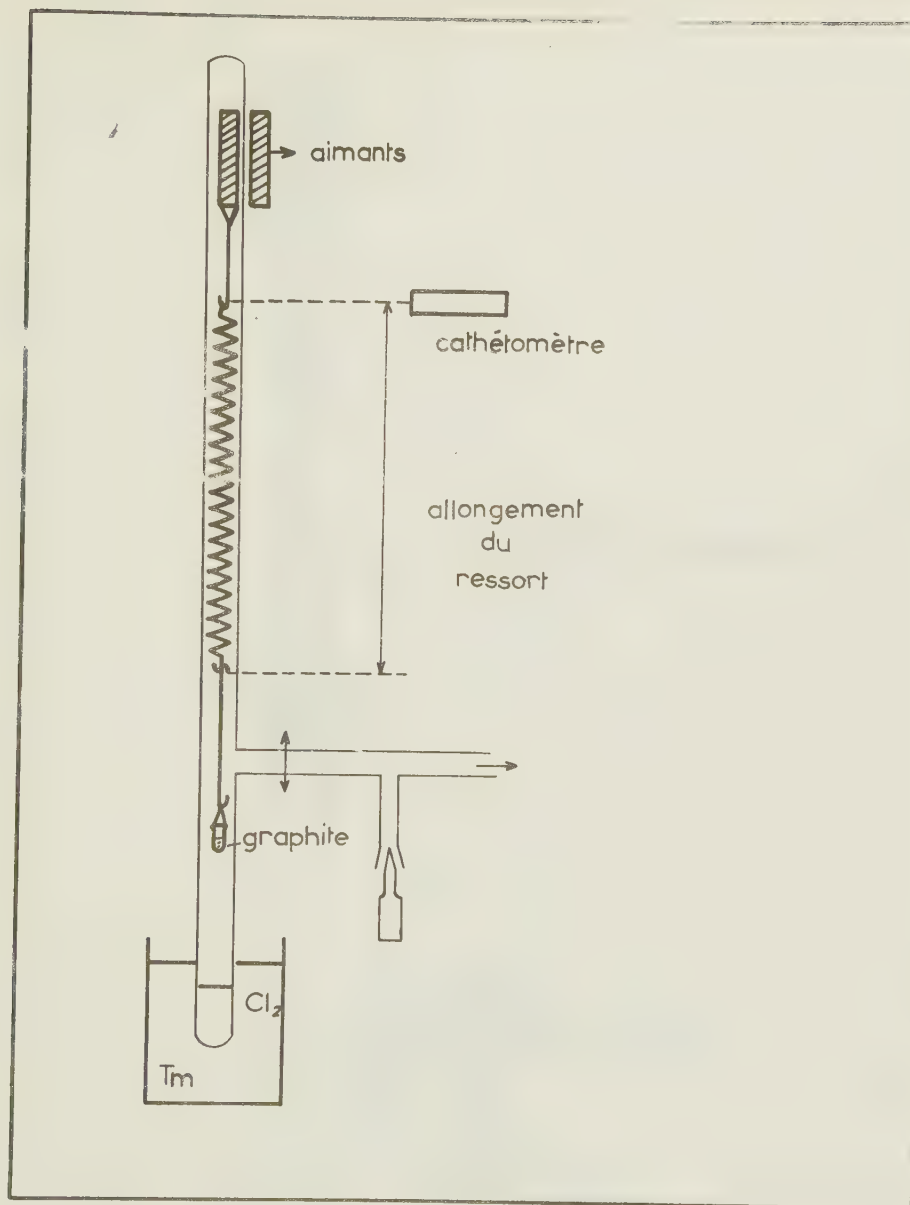
1 Diagramme de solidification du mélange I- Cl

Tube à 2 boules

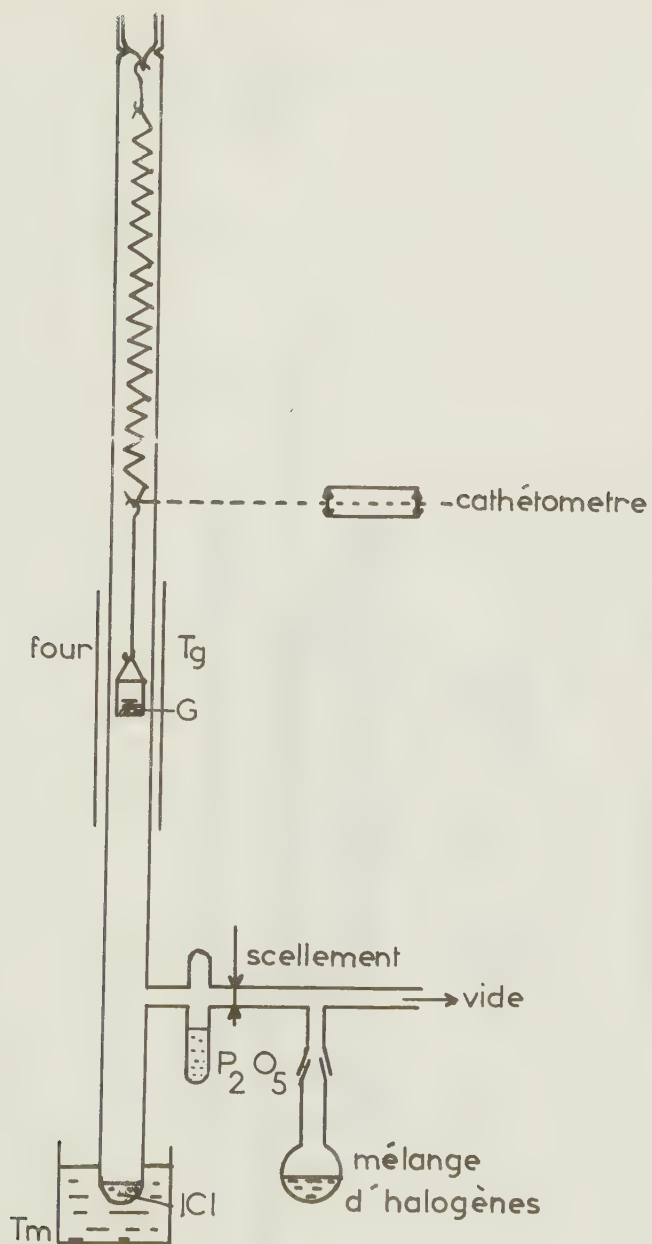


Tube avec capillaire

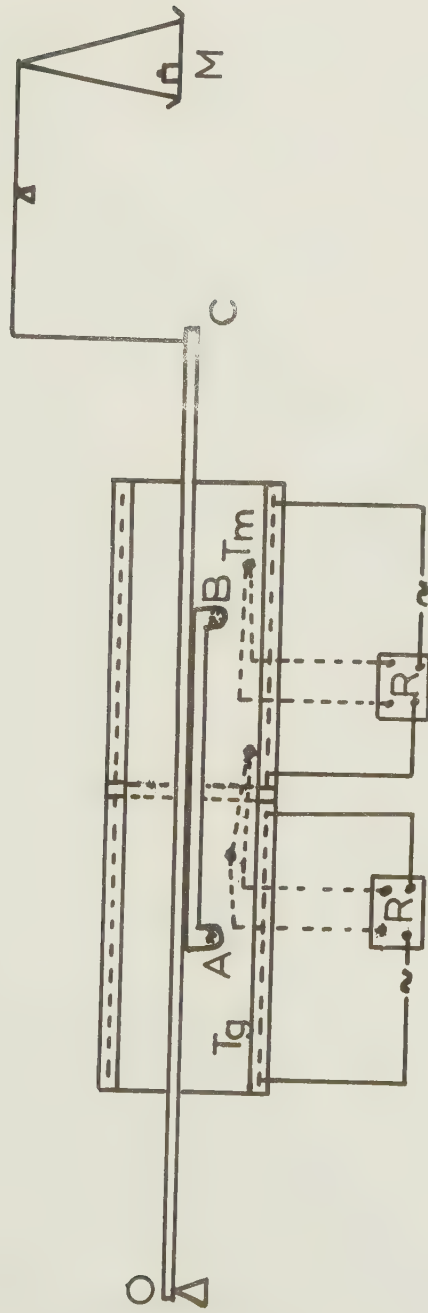




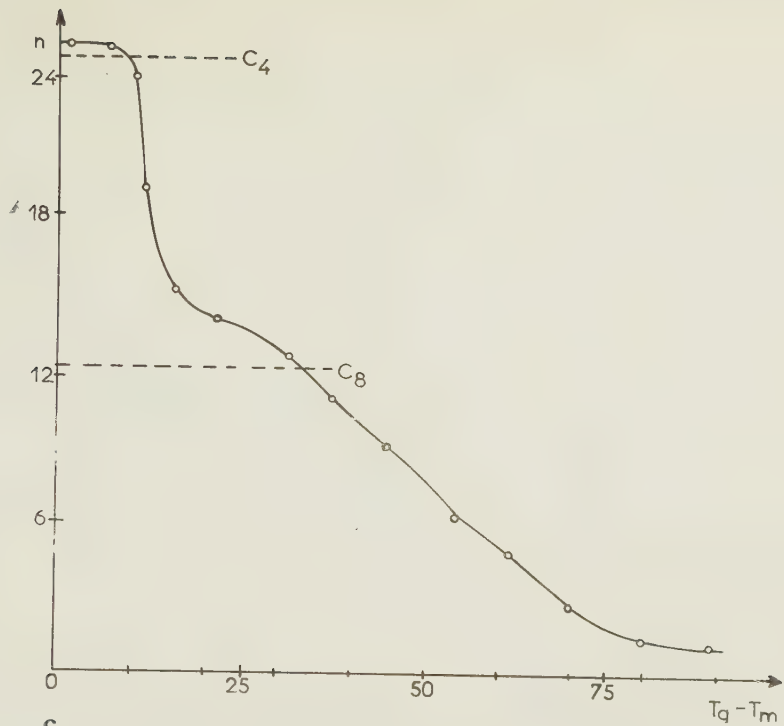
3 Balance à ressort de silice permettant une étude en phase liquide



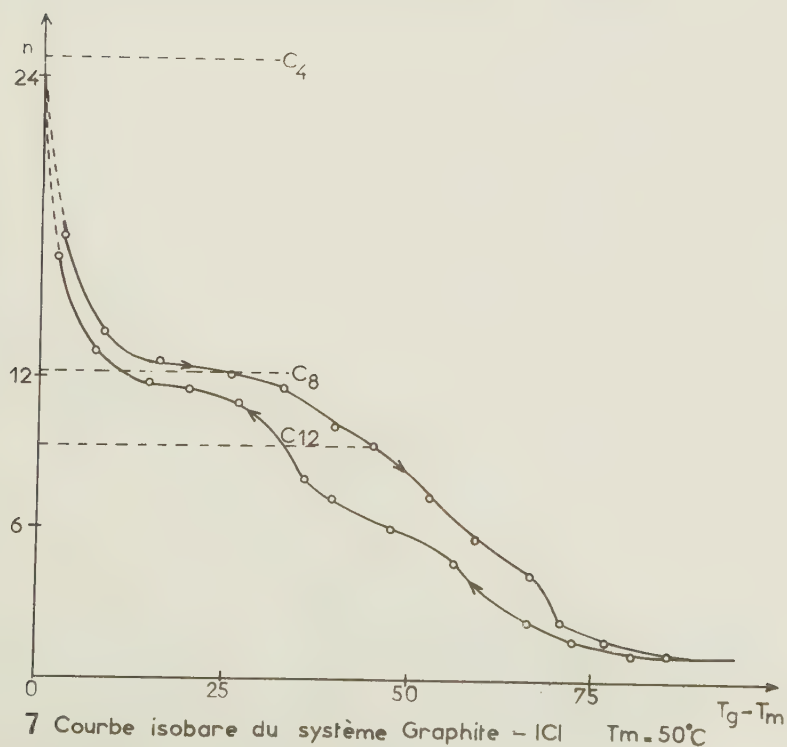
4 Balance à ressort de silice



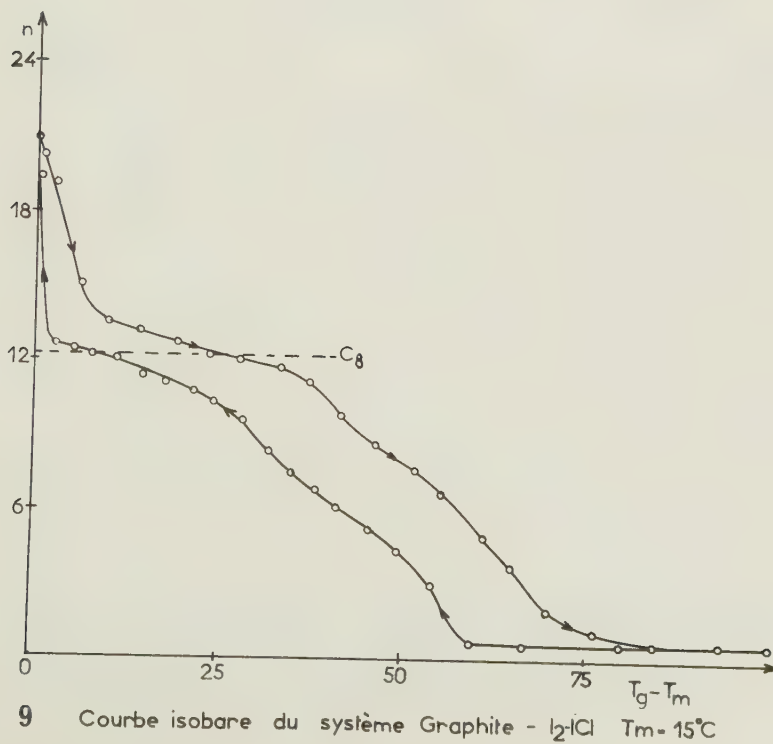
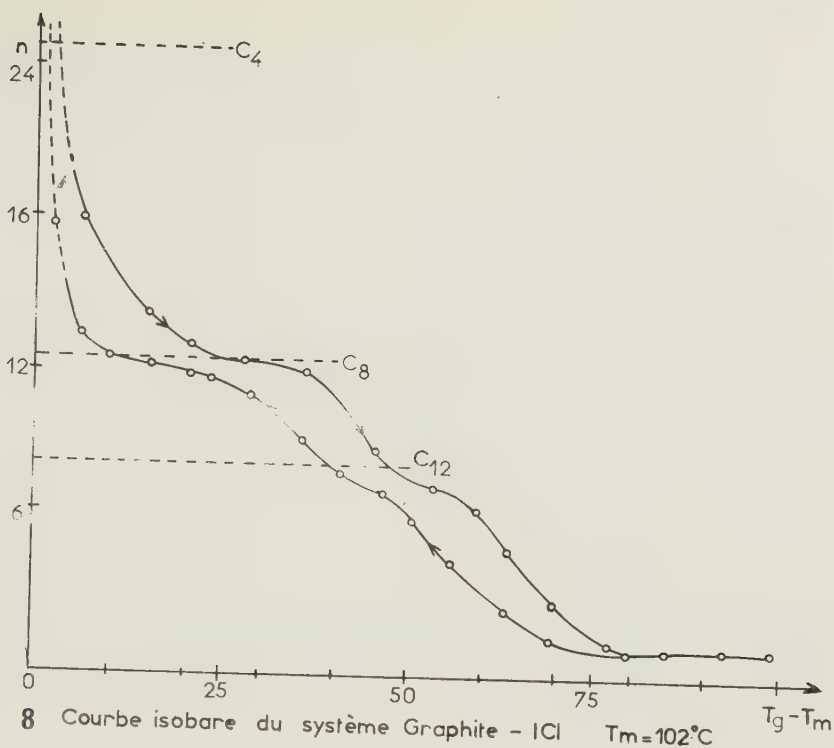
5 Thermobalance differentielle

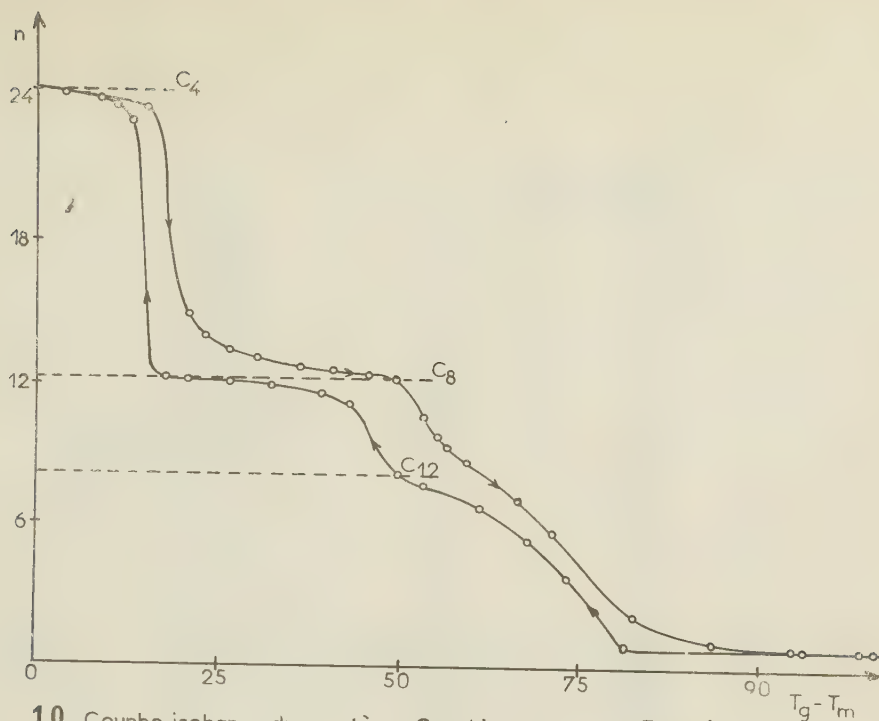


6 Courbe isobare du système Graphite - ICl $T_m = 0^\circ\text{C}$

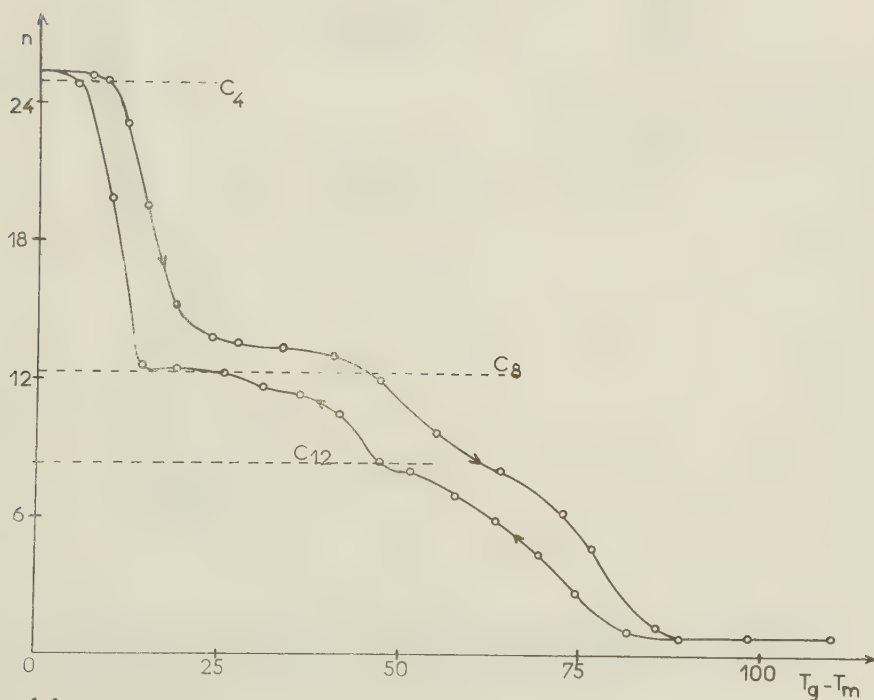


7 Courbe isobare du système Graphite - ICl $T_m = 50^\circ\text{C}$

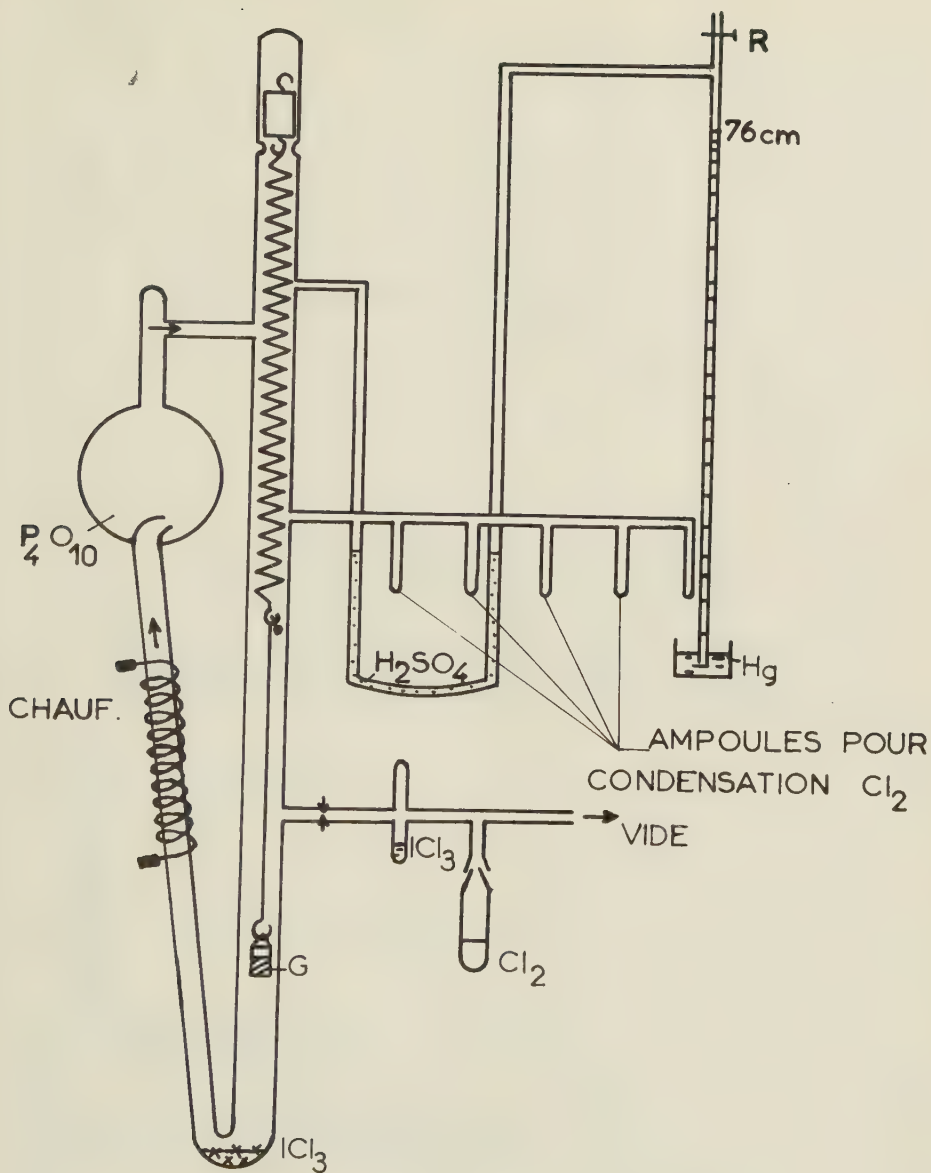




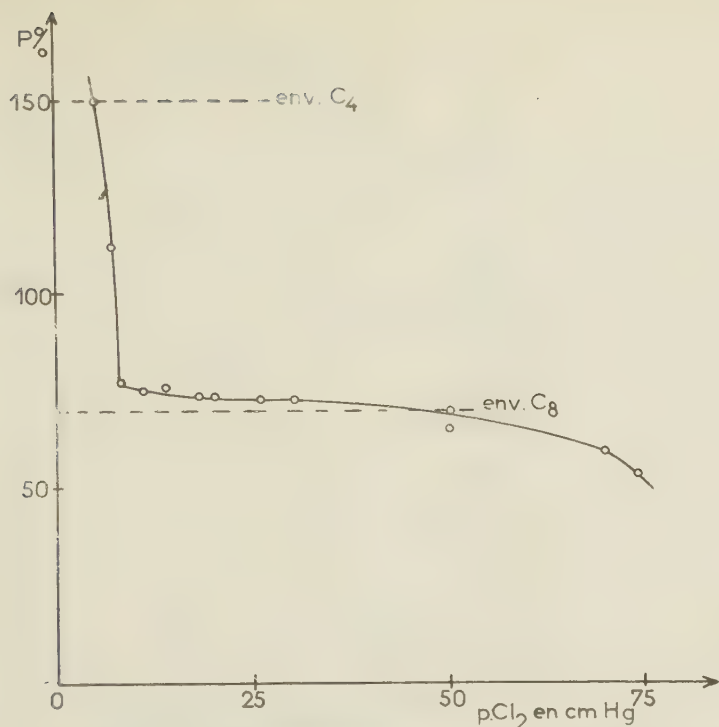
10 Courbe isobare du système Graphite - ICl-ICl₃ $T_m = -15^\circ\text{C}$



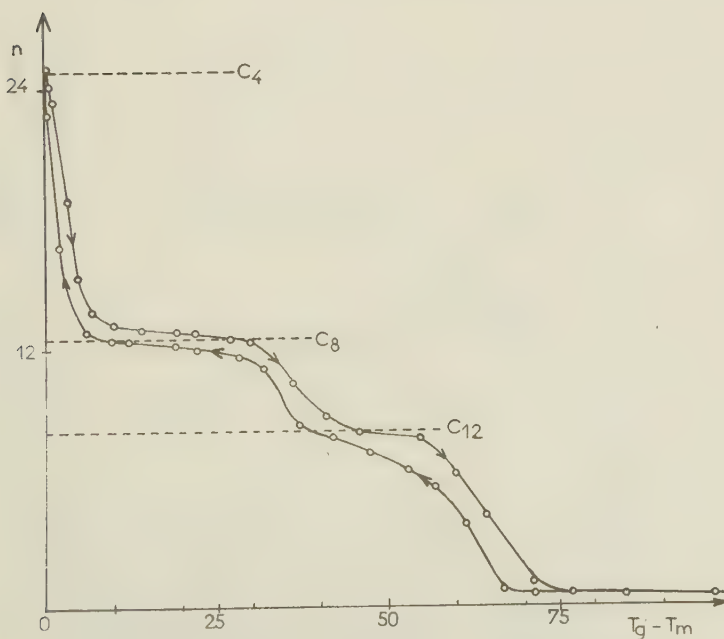
11 Courbe isobare du système Graphite - ICl₃ $T_m = 15^\circ\text{C}$



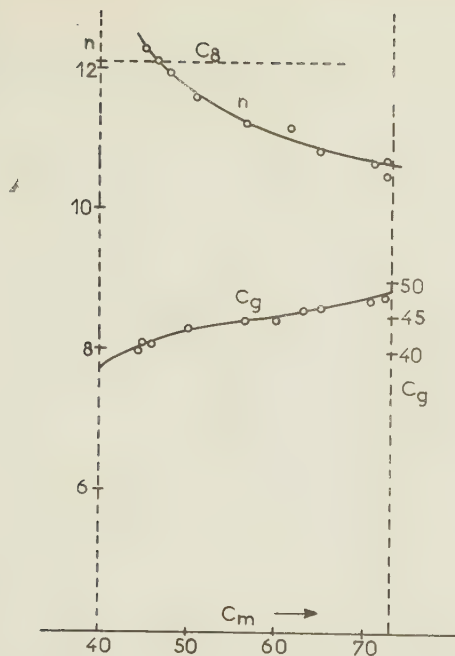
12 Balance à ressort de silice permettant une étude à pression de chlore variable



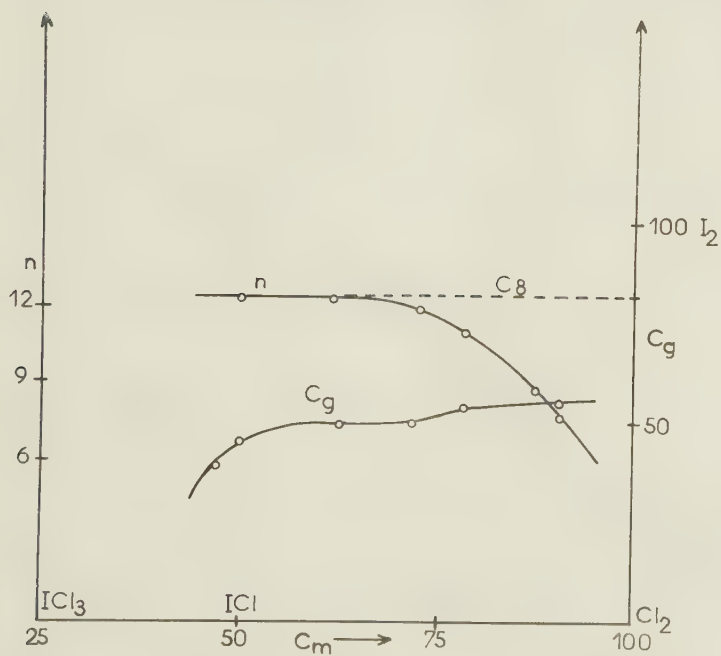
1 Nombre d'halogènes fixés pour 100 carbones en fonction de la pression de chlore du système Graphite- ICl_3-Cl_2



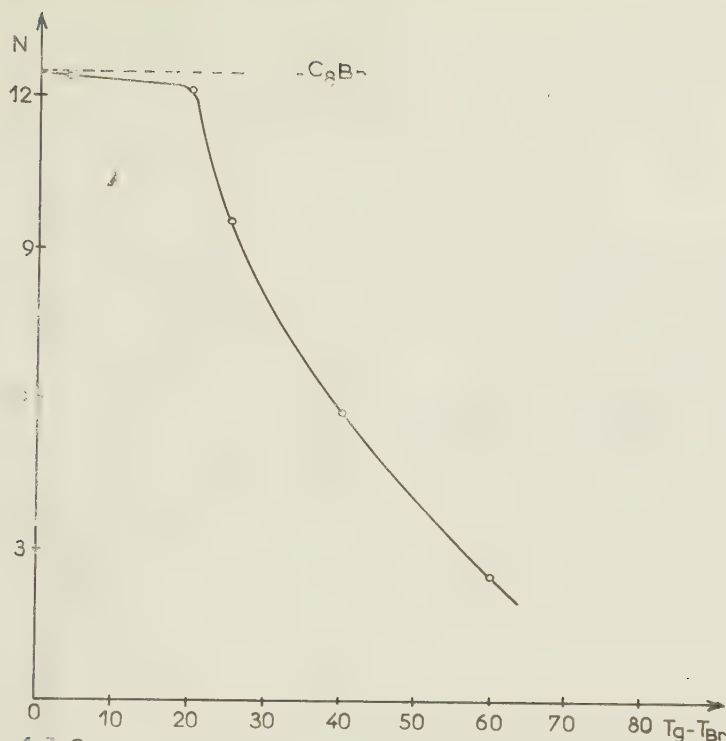
14 Courbe isobare du système Graphite- ICl_3-Cl_2 ($p=5\text{ cm Hg}$, $T_m=20^\circ\text{C}$)



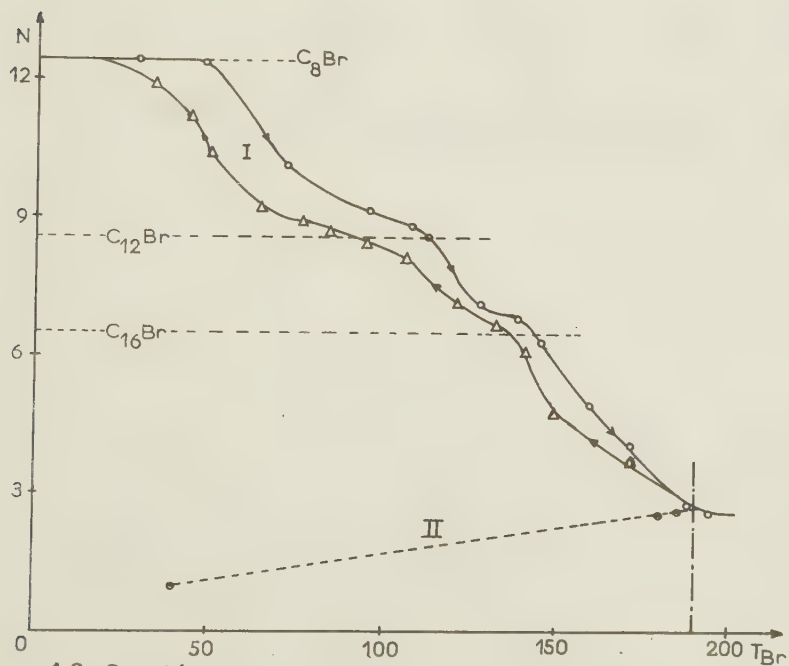
15 Variation de C_g et du nombre d'halogènes en fonction de C_m ($T_m = 60^\circ\text{C}$)



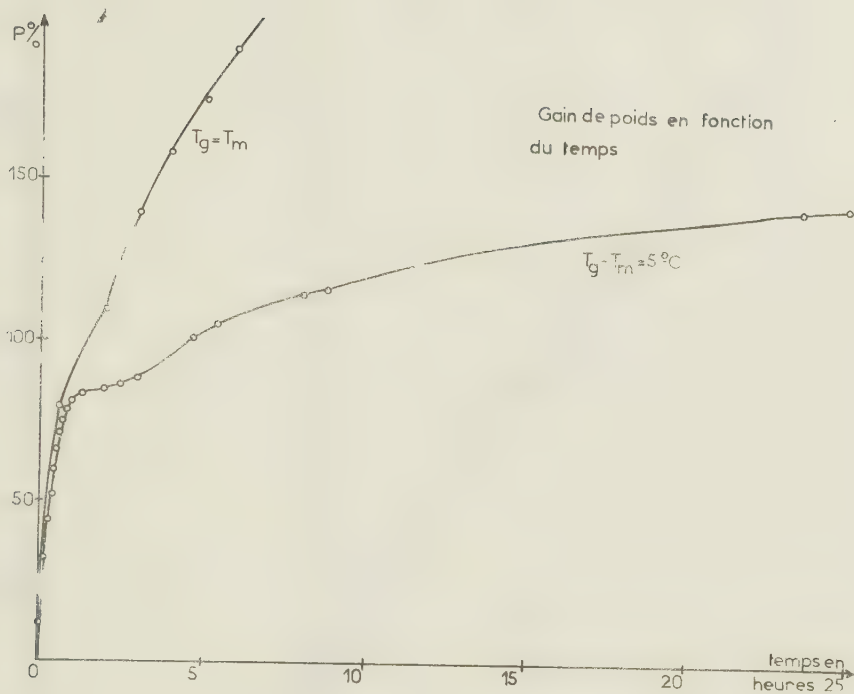
16 Variation de C_g et du nombre d'halogènes en fonction de C_m ($T_m = 100^\circ\text{C}$)



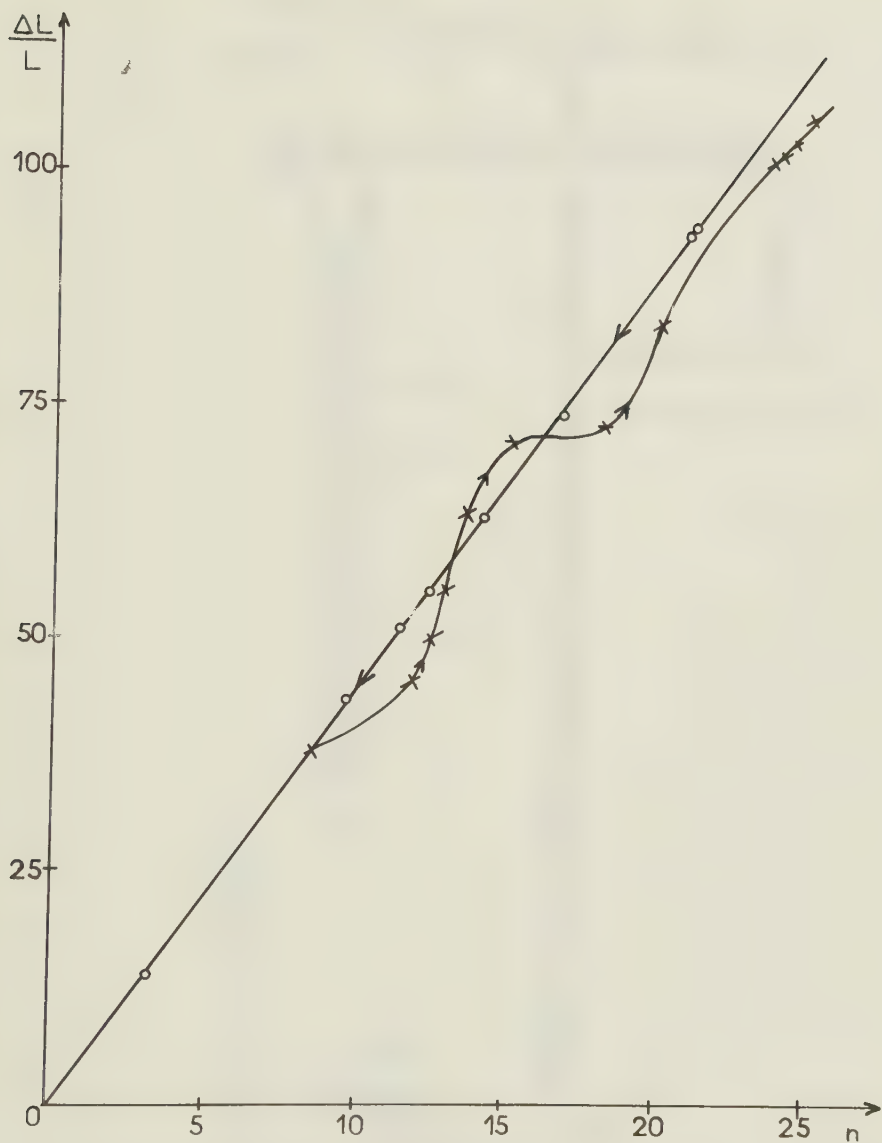
17 Courbe isobare du système Graphite - Brome : $T_{Br} = -45^{\circ}C$



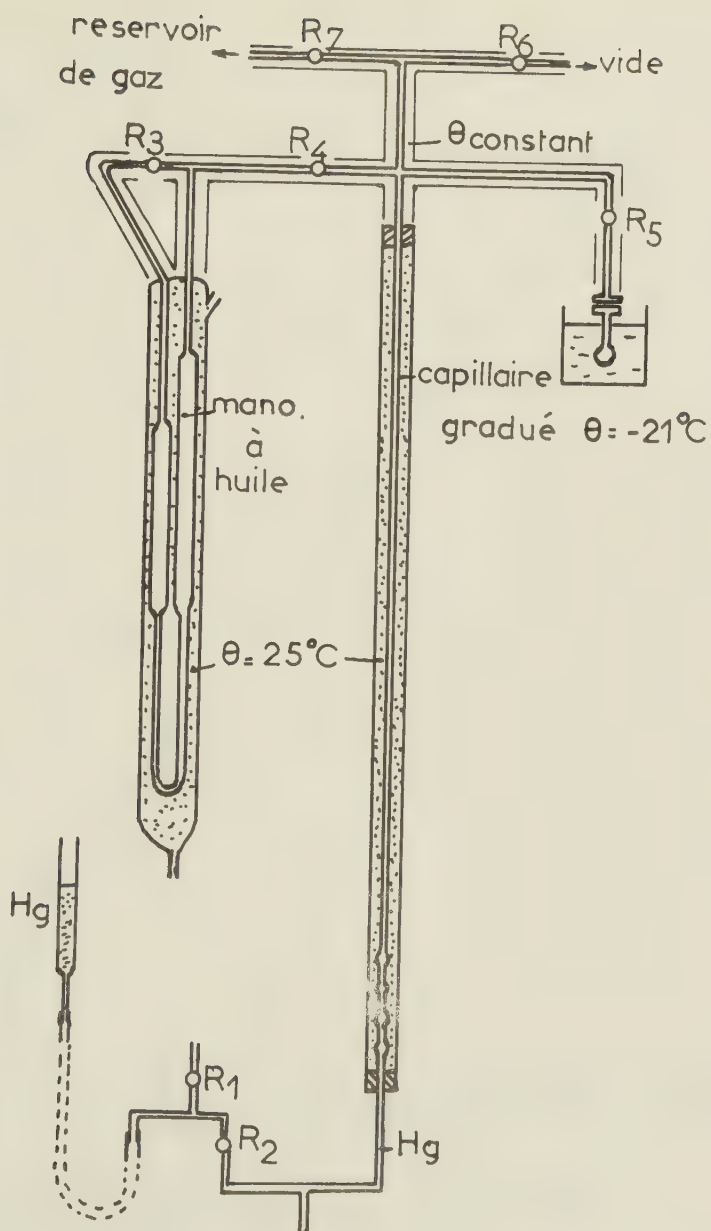
18 Quantité de Brome fixée par un graphite en fonction de la température



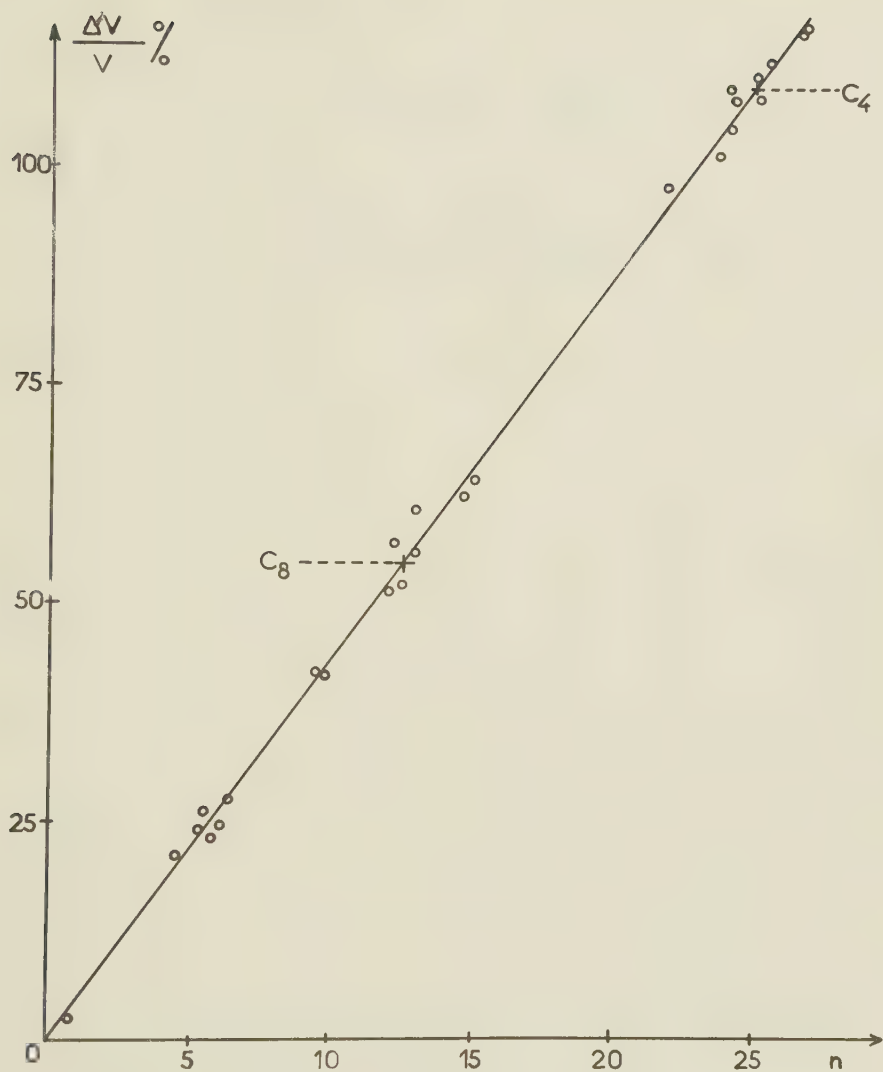
19 Gain de poids du graphite en fonction du temps



20 Dilatation d'un pyrographite : $\frac{\Delta L}{L}$ en fonction du nombre d'atomes d'halogènes fixés



21 Schéma du pycnomètre



2 2 Volume des composés d'insertion en fonction du nombre d'halogènes fixés

DEUXIEME SUJET :

Propositions données par la Faculté

"PROPRIETES MAGNETIQUES DE Fe_2O_3 ."

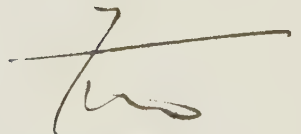
NOM de l'Etudiant : BACH Bernard

Nature de la Thèse : Doctorat ès sciences physiques

Vu, Approuvé
et Permis d'imprimer

NANCY, le 21.2.68.

Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a cursive 'AUBRY'.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achévé d'imprimer le 29 Mars 1968
au Service de Documentation du
Laboratoire de Métallurgie et Chimie
du Solide associé au CNRS sous n° 26
Parc de Saurupt NANCY

Dépôt légal n° 1 Faculté des Sciences, Editeur
1er trimestre 1968

